

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXXVI.

I. *Ueber das mechanische Aequivalent einer elektrischen Entladung und die dabei stattfindende Erwärmung des Leitungsdrahtes;*
von R. Clausius.

In ähnlicher Weise, wie durch Anwendung von Wärme mechanische Arbeit vollbracht werden kann, lassen sich bekanntlich auch durch elektrische Ströme theils mancherlei mechanische Wirkungen, theils Wärme hervorrufen. Alle diese Erscheinungen bieten schon an sich ein großes Interesse dar, welches durch die practischen Anwendungen, die man von ihnen gemacht hat, oder möglicher Weise machen kann, noch bedeutend erhöht wird; dazu kommt aber noch, daß gerade diese Wirkungen einer streng mathematischen Behandlung fähig sind, und daher zu einer Untersuchung ihres inneren Zusammenhanges unter sich und mit der wirkenden Ursache besonders geeignet erscheinen.

Auch sind sie in der That schon mehrfach zum Gegenstande solcher Untersuchungen gemacht. Dabei hat man gewöhnlich die *galvanische* Elektrizität und den *Electromagnetismus*, welche zu jenen Wirkungen am häufigsten und im größten Maasstabe angewandt werden, auch am speciellsten ins Auge gefaßt. Es scheint mir indessen zweckmäßiger zu seyn, dergleichen Untersuchungen mit der *Maschinenelektrizität* zu beginnen, denn, wenn diese auch für die *mathematische Behandlung* mehr Schwierigkeiten darbietet, so ist sie doch dem *Principe* nach einfacher, da man es bei ihr nur mit Elektrizität, ohne Neben-

wirkungen von chemischer Action und Magnetismus, zu thun hat.

Ich habe im Nachfolgenden versucht, die durch eine elektrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen auf ein bestimmtes durch die Grundsätze der Mechanik gebotenes Maafs zu bringen, und habe das so gefundene Resultat für einige einfache Fälle mit der Erfahrung verglichen. Dabei hat sich, wie man sehen wird, eine so genügende Uebereinstimmung ergeben, daß dadurch meiner Ansicht nach der aufgestellte Satz nicht nur für die Elektrizitätslehre unzweifelhaft wird, sondern auch eine neue Bestätigung der mechanischen Wärmetheorie darbietet.

Sey irgend ein System materieller Punkte mit den Massen m, m', m'' etc. gegeben, welche zu einer bestimmten Zeit t in einem rechtwinklichen Coordinatensysteme die Coordinaten $x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z''$ etc. haben. Auf diese Massen wirke ein System gegebener Kräfte, und es seyen die Componenten der auf m wirkenden Gesamtkraft mit X, Y, Z , ebenso für m' mit X', Y', Z' u. s. f. bezeichnet. Die Punkte seyen entweder ganz frei beweglich, oder in ihrer Bewegung beschränkt, welches letztere sowohl dadurch bewirkt seyn kann, daß die Punkte irgend wie unter einander in Verbindung stehen, als auch dadurch, daß für ihre Bewegungen von außen her gewisse Bedingungen gegeben sind, wie z. B. wenn einer der Punkte gezwungen wäre, in einer bestimmten Fläche oder Linie zu bleiben. Nur dürfen die Bedingungen nicht der Art seyn, daß durch sie allein ohne eine der gegebenen Kräfte schon eine Bewegung entstehen müßte, was z. B. der Fall seyn würde, wenn die vorher erwähnte Fläche oder Linie, welche der eine Punkt nicht verlassen kann selbst in Bewegung wäre; oder der Art, daß durch die Bewegung der gegebenen Massen auch andere, nicht in dem Systeme mit einbegriffene materielle Massen mit in Bewegung gesetzt würden. D. h. mit anderen Worten: *es müssen alle bewegenden Kräfte und alle durch diese Kräfte bewegten Massen explicite gegeben seyn.* Bezeichnet

man dann endlich noch die Geschwindigkeiten der Massen m, m', m'' etc. zur Zeit t mit v, v', v'' etc., so gilt folgender allgemeiner Satz:

$$(1.) \quad \frac{1}{2} \Sigma m d(v^2) = \Sigma (X dx + Y dy + Z dz)$$

worin die Summenzeichen Σ sich auf alle in dem Systeme enthaltenen Massen mit den dazu gehörigen Coordinaten, Kräften und Geschwindigkeiten beziehen.

In dieser Gleichung ist die linke Seite sogleich integrabel, und auch die rechte Seite wird, wenn sie es in ihrer gegenwärtigen Form noch nicht seyn sollte, jedenfalls dadurch integrabel, daß man die Größen $x, y, z; x', y', z'$ etc. nicht als *unabhängige* Veränderliche, sondern, wie sie es in der That sind, *sämmtlich als Functionen einer und derselben Veränderlichen, nämlich der Zeit t* betrachtet. Man erhält also

$$\frac{1}{2} \Sigma m v^2 = \int \Sigma (X dx + Y dy + Z dz) + \text{Const.},$$

oder, wenn man die zu irgend einer Anfangszeit t_0 vorhandenen Geschwindigkeiten mit v_0, v'_0, v''_0 etc. bezeichnet, und diese Anfangszeit auch als untere Gränze für das Integral nimmt:

$$(2.) \quad \frac{1}{2} \Sigma m v^2 - \frac{1}{2} \Sigma m v_0^2 = \int_{t_0}^t \Sigma (X dx + Y dy + Z dz).$$

Die in diesen Gleichungen vorkommenden Größen sind in der Mechanik sehr gebräuchlich, und haben daher besondere Namen erhalten. Was die auf der linken Seite befindliche anbetrifft, so nennt man bekanntlich das Product mv^2 die lebendige Kraft der Masse m , und demnach würde Σmv^2 die lebendige Kraft des ganzen Systemes seyn. Es kommt aber hier nur die Hälfte dieser Größe vor, und da dasselbe auch im Folgenden immer stattfinden wird, und ebenso in den meisten sonstigen mechanischen Betrachtungen stattfindet, so wollen wir, wie es auch schon von anderen Autoren geschehen ist, die Größe $\frac{1}{2} \Sigma mv^2$ die lebendige Kraft des Systemes nennen.

Die Gröſſe auf der rechten Seite können wir zunächst auf eine etwas einfachere Form bringen. Sey ds das Bahnelement, welches die Masse m während der Zeit dt beschreibt, und von welchem dx , dy , dz die senkrechten Projectionen auf die drei Coordinatenaxen sind, sey ferner S die in die Richtung dieser Bewegung fallende Componente der auf m wirkenden Gesamtkraft, so ist:

$$Sds = Xdx + Ydy + Zdz,$$

und diese Gröſſe Sds nennt man bekanntlich in der Mechanik *die von der auf m wirkenden Kraft während der Zeit dt geleistete Arbeit*, wobei zu bemerken ist, daſs diese Arbeit als positiv oder negativ betrachtet werden muſs, je nachdem das Bahnelement ds mit der Kraft S gleichgerichtet oder ihr entgegengerichtet ist.

Unter Anwendung dieser Namen läſst sich die Bedeutung der vorigen Gleichungen folgendermaſsen aussprechen: *die während irgend einer Zeit in dem Systeme entstandene Vermehrung der lebendigen Kraft ist gleich der während derselben Zeit in dem Systeme geleisteten Arbeit.*

Die Bestimmung der Arbeit läſst sich in besonderen, aber sehr häufig vorkommenden Fällen bedeutend vereinfachen.

Es möge nämlich ein Theil der gegebenen Kräfte aus während der ganzen Zeit gleichbleibenden Anziehungen oder Abstofsungen bestehen, welche die gegebenen materiellen Punkte entweder von fremden Punkten erleiden, welche letzteren dann aber unbeweglich seyn müssen, oder unter einander ausüben, und jede dieser Kräfte möge ihrer Stärke nach *nur von der Entfernung* und nicht von der sonstigen Lage der wirksamen Punkte abhängen, übrigens aber eine *beliebige Function* der Entfernung seyn. Alsdaun ist der auf diese Kräfte bezügliche Theil der ganzen Summe, welcher mit

$$\Sigma_1 (Xdx + Ydy + Zdz)$$

bezeichnet werde, nicht bloſs dadurch ein vollständiges Differential, daſs man alle darin vorkommenden Gröſſen

als Functionen der einen Veränderlichen t betrachten kann, sondern bleibt es auch, wenn man die einzelnen Größen $x, y, z; x', y', z'$ etc., soweit es die oben erwähnten beschränkenden Bedingungen, denen das System in seiner Bewegung überhaupt unterworfen ist, gestatten, als *unabhängige Veränderliche* betrachtet. Daraus folgt, daß der Werth des Integrals

$$\int \Sigma_1 (Xdx + Ydy + Zdz)$$

vollkommen bestimmt ist, wenn man die Anfangs- und Endwerthe von $x, y, z; x', y', z'$ etc. kennt, ohne daß man die Art der Bewegung, durch welche die Massen m, m' etc. aus der einen Stellung in die andere gelangt sind, näher zu kennen braucht.

Sey ferner noch specieller angenommen, daß die *äußern* Kräfte zum Theil von einem Systeme feststehender Massen μ, μ', μ'' etc. ausgehen und den *Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional* seyen, so daß, wenn ϱ den Abstand der Massen m und μ von einander bedeutet, $\pm \frac{m\mu}{\varrho^2}$ die zwischen ihnen wirksame Kraft ist, welche positiv oder negativ gesetzt wird, je nachdem sie in Anziehung oder Abstofsung besteht. Alsdann ist für diesen Theil Σ_2 der ganzen Summe:

$$(3.) \int \Sigma_2 (Xdx + Ydy + Zdz) = \Sigma \pm \frac{m\mu}{\varrho} + \text{Const.},$$

wobei das Summenzeichen der rechten Seite sich auf alle möglichen Combinationen von je einer Masse des gegebenen mit einer Masse des fremden Systems bezieht.

Sey ebenso für einen Theil der *gegenseitigen* Einwirkungen der Massen des gegebenen Systems angenommen, daß sie den *Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional* seyen, so daß, wenn r den Abstand der Massen m und m' von einander bedeutet, $\pm \frac{mm'}{r^2}$ die zwischen ihnen stattfindende Anziehung oder Abstofsung ist. Alsdann ist für diesen Theil Σ_3 der ganzen Summe:

$$(4.) \int \Sigma_3 (Xdx + Ydy + Zdz) = \Sigma \pm \frac{mm'}{r} + \text{Const.},$$

wobei das Summenzeichen der rechten Seite sich auf alle Combinationen der gegebenen Massen zu je zweien bezieht.

Nun ist aber $\Sigma \pm \frac{m\mu}{\varrho}$ das Potential des fremden Massensystems auf das gegebene ¹), und $\Sigma \pm \frac{mm'}{r}$ das Potential des gegebenen Massensystems auf sich selbst, und somit bestehen die beiden zuletzt erwähnten Theile der Arbeit einfach in der Vergrößerung dieser Potentiale.

Zu diesen Sätzen, welche zwar aus der Mechanik bekannt sind, hier aber doch im Zusammenhange vorausgeschickt werden mußten, fügen wir noch den hinzu, daß die Wärme in einer Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper bestehe, und das Maass der lebendigen Kraft dieser Bewegung sey, so daß wir also, wenn irgend wo in dem gegebenen Systeme Wärme erzeugt wird, dieses als eine Vermehrung der lebendigen Kraft in Rechnung bringen können; und damit wenden wir uns nun zur Betrachtung der Elektricität.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Gleichung (2.), welche ursprünglich für die Bewegungen ma-

- 1) Man bezeichnet gewöhnlich nach Gaußs die GröÙe $\pm \frac{\mu}{\varrho}$, wenn ϱ der Abstand der Masse μ von einem Punkte o ist, als das Potential jener Masse auf diesen Punkt, d. h. man bezieht das Potential nicht auf die in o etwa wirklich befindliche Masse m , sondern auf eine dort gedachte Masseneinheit. Diese GröÙe $\pm \frac{\mu}{\varrho}$ ist allerdings von solcher Wichtigkeit in der Mechanik, daß sie einen eigenen Namen erhalten mußte; ebenso ist aber auch, wie man sieht, die GröÙe $\pm \frac{m \cdot \mu}{\varrho}$ von großer Bedeutung, so daß auch für sie das Bedürfnis einer kurzen Bezeichnung stattfindet, und sie wird daher zuweilen ebenfalls Potential genannt. Dieser doppelte Gebrauch desselben Wortes kann indessen leicht zu Mißverständnissen führen, und ich habe daher zur Unterscheidung schon in meinem früheren Aufsätze (S. 163 dieses Bandes) für $\pm \frac{\mu}{\varrho}$ den älteren von Green eingeführten Ausdruck *Potentialfunction* beibehalten, so daß der Ausdruck *Potential* ausschließlich für die GröÙe $\pm \frac{m\mu}{\varrho}$ bleibt.

terieller Massen aufgestellt ist, sich auch auf die Bewegung der *Elektricität* innerhalb der materiellen Massen anwenden läßt, wie dieses schon von Helmholtz sehr allgemein ausgesprochen und zum Theil auch ausgeführt ist¹⁾. Um aber der in dieser Gleichung vorkommenden Gröfse $\frac{1}{2} \sum mv^2$ eine ganz allgemein gültige, die Bewegung der materiellen Massen und der Elektricität zugleich umfassende Bedeutung zu geben, müßten wir zunächst darüber entscheiden, ob die Elektricität Beharrungsvermögen besitze, so dafs man der bewegten Elektricität auch lebendige Kraft zuschreiben könne. Diese Frage ist offenbar für die ganze Elektricitätslehre von grofser Wichtigkeit; dessenungeachtet wollen wir sie an dieser Stelle unerörtert lassen, weil ihre Beantwortung auf die hier beabsichtigte Untersuchung ohne Einflufs ist.

Vergleicht man nämlich die Arbeit, welche die Elektricität bei irgend einer Aenderung ihrer Anordnung leistet, mit den oben angeführten Fällen, so findet man leicht, dafs sie in den letzten Fall mit einbegriffen ist, indem die bei dieser Arbeit wirksamen Kräfte nur aus Anziehungen und Abstofsungen der Elektricitätstheilchen unter einander bestehen, und diese den Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional sind. Daraus folgt unmittelbar, *dafs jene Arbeit von der Art, wie die Aenderung geschieht, unabhängig und nur von dem Anfangs- und Endzustande abhängig ist, und dafs sie durch die Zunahme des Potentials der gesammten Elektricität auf sich selbst gemessen wird*²⁾.

1) *Ueber die Erhaltung der Kraft*, eine physikalische Abhandlung von Dr. H. Helmholtz. Berlin bei G. Reimer. 1847. Es ist zu bedauern, dafs der Verf. dieser sinnreichen Schrift den Gegenstand nicht mehr ins Einzelne verarbeitet hat. Dadurch ist es gekommen, dafs einige Stellen, wie es mir scheint, ungenau, und andere, wenigstens für mich, schwer verständlich geworden sind, was übrigens bei dem Gedankenreichtume, welchen er in einen engen Raum zusammengedrängt hat, leicht möglich war.

2) Helmholtz giebt in einem von ihm als Beispiel gewählten Falle (S. 40 seiner Schrift) für die Arbeit den Ausdruck:

$$-\left(V + \frac{W_a + W_b}{2}\right),$$

Demnach brauchen wir im Folgenden nicht den veränderlichen Zustand *während* einer Entladung, sondern nur die constanten Zustände *vor* und *nach* derselben zu betrachten, und da in diesen beiden Zuständen die Elektricität in Ruhe ist, so braucht die Frage, ob die bewegte Elektricität lebendige Kraft habe, hier gar nicht zur Sprache zu kommen.

Ebenso ist es unnöthig, hier zu entscheiden ob es Eine oder zwei Elektricitäten giebt; denn daß die Anziehungen und Abstofsungen so stattfinden, *als ob* es zwei Elektricitäten gäbe, ist hinlänglich erwiesen, und wir können daher hier, wo es sich nur um diese *Kräfte* handelt, immer von zwei Elektricitäten als den Trägern dieser Kräfte sprechen, ohne ihnen deshalb eine wirkliche Existenz zuzuschreiben.

Außer der vorher erwähnten, von den elektrischen Anziehungs- und Abstofsungs-Kräften selbst geleisteten Arbeit, welche durch die Zunahme des Potentials gemessen wird, finden bei der Entladung noch mancherlei andere Wirkungen statt, bei welchen fremde Kräfte in Betracht kommen, und von denen ich einige der gewöhnlichsten hier anführen will.

Es springen an Einer oder mehreren Stellen elektrische Funken über, wobei eine Luftschicht oder ein anderer nichtleitender Körper von der Elektricität durchbrochen wird. — Wenn der elektrische Strom an einer Stelle durch einen sehr dünnen Draht geht, so erleidet dieser mechanische Veränderungen, welche von kleinen, kaum merkbaren Einknickungen bis zum vollständigen Zerstäuben variiren können. — Wenn der Strom durch elektrolytische Körper geht, so treten chemische Zersetzungen ein. — In

während bei derselben Bedeutung der Buchstaben die Zunahme des Potentials durch

$$-(V + W_1 + W_2)$$

ausgedrückt werden muß. Diese Abweichung von dem obigen Satze ist aber nur dadurch entstanden, daß er das Potential einer Masse auf sich selbst doppelt so groß rechnet, als es in der That ist. Weiterhin, wo er statt der Potentiale Größen einführt, welche den Potentialfunctionen entsprechen, stimmen seine Formeln mit den meinigen überein.

Körpern, welche sich in der Nähe des Systems befinden, können Inductionströme oder magnetische Wirkungen hervorgerufen werden — etc.

Diese Wirkungen müssen in Bezug auf die bei ihnen in Betracht kommenden Kräfte als *negative Arbeit* gerechnet werden, indem das Wesen der Wirkungen gerade darin besteht, daß die entsprechenden Kräfte, wie z. B. im ersten Falle der Widerstand der Luftschicht oder des sonst durchbrochenen Körpers, im zweiten die Festigkeit des Drahtes etc. *überwunden* werden, und also Bewegungen eintreten, welche den Kräften *entgegengerichtet* sind. Hat man alle diese Arbeitsgrößen mit der Zunahme des Potentials in eine algebraische Summe vereinigt, so bildet diese das Glied auf der rechten Seite der Gleichung (2.), nämlich der Gleichung:

$$\frac{1}{2} \Sigma m v^2 - \frac{1}{2} \Sigma m v_0^2 = \int_{t_0}^t \Sigma (X dx + Y dy + Z dz),$$

während das Glied auf der linken Seite die in dem ganzen Systeme durch die Entladung entstandene Vermehrung der lebendigen Kraft darstellt. Auch diese letztere kann von doppelter Art seyn. Erstens können unter geeigneten Umständen durch die elektrischen Anziehungen und Abstosungen wirklich sichtbare Bewegungen der materiellen Massen des Systems entstehen, zweitens und hauptsächlich wird durch den Strom in den Leitern Wärme erzeugt.

Denken wir uns in der letzten Gleichung alle vorher erwähnten negativen Arbeitsgrößen als positive auf die linke Seite gebracht, so daß auf der rechten nur die Zunahme des Potentials bleibt, so können wir den in der Gleichung enthaltenen Satz sehr übersichtlich so aussprechen:

Die Summe aller durch eine elektrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen ist gleich der dabei eingetretenen Zunahme des Potentials der gesamten Elektrizität auf sich selbst,

wobei unter *elektrischer Entladung* jede Aenderung in der Anordnung der Elektrizität verstanden wird, durch welche

der elektrische Zustand der verschiedenen Theile eines Systems von leitenden Körpern, unter welche auch die Erde mit einbegriffen seyn kann, sich ganz oder theilweise ausgleicht.

Wir wollen nun diesen allgemeinen Satz, welcher im Folgenden immer kurz der Hauptsatz genannt werden soll, auf den speciellen Fall einer Leidener Flasche, oder einer aus Leidener Flaschen zusammengesetzten Batterie anwenden, denn dieser Fall ist wegen seiner häufigen Benutzung von besonderer Wichtigkeit, und gewährt die meiste Gelegenheit, die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen. In der letzteren Beziehung bietet besonders die von Riefs mit der größten Sorgfalt, Umsicht und Consequenz durchgeführte Reihe von Untersuchungen ein ebenso reichhaltiges als zuverlässiges Material dar, und die Vergleichung desselben mit dem Hauptsatze wird noch dadurch sehr erleichtert, daß Riefs selbst aus den von ihm beobachteten Thatsachen ganz bestimmt formulierte Gesetze abgeleitet hat.

Es möge zuerst der Werth des Potentials bei einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie näher bestimmt werden.

Um dabei die Anschauung zu erleichtern, wollen wir von der Betrachtung einiger einfacher specieller Fälle in Bezug auf die Form der Flasche ausgehen, und die dabei gefundenen Ausdrücke dann zur Ableitung des allgemeinen Ausdruckes benutzen. Als erste Form wählen wir eine solche, die zwar in der Wirklichkeit nicht vorkommen kann, aber doch im Wesentlichen unter denselben Gesetzen stehen muß, wie die gewöhnlichen Leidener Flaschen, und zu außerordentlich einfachen Resultaten führt. Das Glasgefäß soll nämlich eine *geschlossene Hohlkugel* mit überall gleicher Glasdicke bilden, und auf ihrer ganzen inneren und äußeren Fläche mit Stanniol belegt seyn. Der innern Fläche sey auf irgend eine Weise die Elektrizitätsmenge Q mitgetheilt, wobei als Einheit diejenige positive Elektrizitätsmenge genommen ist, welche auf eine ebenso große positive Elektrizitätsmenge in der Einheit der Entfernung

die Einheit der abstossenden Kraft ausübt. Die äussere Belegung stehe mit der Erde in leitender Verbindung und die Elektrizitätsmenge, welche sie von derselben aufnimmt, heisse allgemein Q' .

In diesem Falle ist es einleuchtend, dass sowohl Q als auch Q' sich *gleichförmig* über die beiden Flächen verbreiten müssen, und dadurch wird die Bestimmung der Potentialfunctionen und des Potentials sehr erleichtert.

Die Potentialfunction V irgend einer Elektrizitätsmenge Q in Bezug auf einen Punkt O , wird allgemein durch die Gleichung

$$V = - \int \frac{dq}{r}$$

bestimmt, worin dq ein Elektricitätselement, und r der Abstand desselben vom Punkte O ist, und das Integral sich über die ganze Menge Q erstreckt. Für den besonderen Fall aber, wo Q über eine Kugelfläche gleichförmig verbreitet ist, bedürfen wir dieser allgemeinen Gleichung nicht, sondern können folgende zwei bekannte Sätze anwenden. 1) Innerhalb der Kugel ist die Potentialfunction überall gleich, nämlich, wenn r der Radius der Kugel ist:

$$V = - \frac{Q}{r}.$$

2) Ausserhalb der Kugel in einem Abstände R vom Mittelpunkte ist die Potentialfunction

$$V = - \frac{Q}{R}.$$

Auf der Oberfläche geben beide Ausdrücke denselben Werth, und hier gelten daher beide Sätze gleichzeitig. In unserem Falle bilden die Belegungen zwei concentrische Kugelflächen, deren Radien a und $a+c$ heissen mögen, so dass c die Glasdicke bedeutet. Betrachten wir nun einen Punkt der innern Belegung, so können wir hier in Bezug auf beide Kugelflächen den ersten Satz anwenden, und erhalten also, wenn wir die Potentialfunctionen beider Elektricitätsmengen Q und Q' zusammenfassen:

$$(5.) \quad V = - \frac{Q}{a} - \frac{Q'}{a+c}.$$

In einem Punkte der äußern Belegung gilt dagegen für beide Kugelflächen der zweite Satz, und wenn wir die Potentialfunction hier mit V' bezeichnen, so kommt:

$$(6.) \quad V' = -\frac{Q}{a+c} - \frac{Q'}{a+c}.$$

Durch die Bedingung, daß die äußere Belegung mit der Erde in leitender Verbindung stehe, besitzen wir ein Mittel, die Elektrizitätsmenge Q' zu bestimmen. Es besteht bekanntlich der Satz, daß, wenn mehrere leitende Körper leitend unter sich verbunden sind, dann das Gleichgewicht der Elektrizität sich so herstellt, daß die Potentialfunction im Innern des ganzen Systems denselben Werth hat. Da nun in der Erde, wo sich im Allgemeinen gleich viel positive und negative Elektrizität befindet, die Potentialfunction Null ist, so muß dasselbe auch auf der äußern Belegung der Fall seyn. Man hat also:

$$V' = 0,$$

und somit nach (6.):

$$Q' = -Q$$

und dadurch geht (5.) über in:

$$(7.) \quad V = -Q \frac{c}{a(a+c)},$$

oder, wenn man den Bruch nach c entwickelt, und zugleich den Flächeninhalt der innern Belegung, also $4a^2\pi$, mit S bezeichnet, in:

$$(7a.) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.}\right)$$

Von hier aus können wir nun leicht das Potential der gesammten Elektrizität auf sich selbst bestimmen. Das Potential W einer gegebenen Elektrizitätsmenge auf sich selbst ist nämlich allgemein:

$$W = -\frac{1}{2} \iint \frac{dq \cdot dq'}{r},$$

worin dq und dq' irgend zwei Elemente der Elektrizität sind, r den Abstand derselben bezeichnet, und die Integrale sich beide über die ganze gegebene Menge erstrecken.

Der Factor $\frac{1}{2}$ muß deshalb hinzugefügt werden, weil in dem Doppelintegrale jede Combination von je zwei Elementen dq und dq' zweimal vorkommt. Da nun

$$-\int \frac{dq}{r} = V$$

ist, so kann man statt des vorigen Ausdruckes auch schreiben:

$$(8.) \quad W = \frac{1}{2} \int V dq.$$

Nun ist aber, wie oben erwähnt, in jedem zusammenhängenden leitenden Körper die Potentialfunction constant, und läßt sich daher aus dem Integralzeichen herausnehmen, und das dann noch bleibende Integral stellt einfach die auf dem Körper befindliche Elektrizitätsmenge dar. Wenden wir dieses auf die beiden Belegungen einer Leidener Flasche mit den Potentialfunctionen V und V' an, so erhalten wir als Gesamtpotential der beiden Quantitäten Q und Q' auf sich selbst:

$$(9.) \quad W = \frac{1}{2} (Q \cdot V + Q' \cdot V'),$$

und wenn wir hierin für unseren speciellen Fall $V' = 0$ setzen, und an die Stelle von V den in (7.) oder (7_a.) gegebenen Werth substituiren, so erhalten wir als das gesuchte Potential bei einer geladenen kugelförmigen Flasche:

$$(10.) \quad W = -Q^2 \cdot \frac{c}{2a(a+c)},$$

oder:

$$(10_{a.}) \quad W = -\frac{Q^2}{8} 2\pi c \left(1 - \frac{c}{a} + \frac{c^2}{a^2} - \text{etc.}\right)$$

Als die nächst einfachste Form der Leidener Flasche kann die sogenannte *Franklin'sche Tafel mit kreisförmigen Belegungen* gelten. Diese Form habe ich in dem schon erwähnten früheren Aufsätze specieller betrachtet, und ich will von den dort gewonnenen Resultaten hier nur eins anführen, welches dem vorigen Beispiele entspricht, nämlich für den Fall, wo die eine Belegung mit der Erde in Verbindung steht, während der anderen die Elektrizitätsmenge Q zugeführt wird. Dann ist auf der ersteren der

Werth der Potentialfunction natürlich Null, und auf der letztern ist er nach Gleichung (68.) (S. 203 dieses Bandes) wenn c die Glasdicke und a den Radius des Kreises darstellt:

$$V = -Q \frac{4c}{a^2} \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right],$$

wofür man, wenn man den Flächeninhalt der einen Belegung, also hier $a^2 \pi$, mit S bezeichnet, schreiben kann:

$$(11.) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right].$$

Um hieraus das Potential der gesammten Elektricität auf sich selbst abzuleiten, braucht man wieder nur mit $\frac{1}{2} Q$ zu multipliciren, also:

$$(12.) \quad W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c \left[1 - \frac{c}{a\pi} \left(\log \frac{17,68a}{c} + 2 \right) \right].$$

Vergleicht man die Ausdrücke (11.) und (12.) mit (7.) und (10.), so sieht man, daß die Hauptglieder, nämlich $-\frac{Q}{S} 4\pi c$ und $-\frac{Q^2}{S} 2\pi c$ in beiden Fällen übereinstimmen, und die Abweichung erst in den Gliedern eintritt, welche in Bezug auf c von höherer, als erster Ordnung sind, und daher wenn c gegen die Dimensionen der Belegungen sehr klein ist, vernachlässigt werden können. Dasselbe findet im Allgemeinen auch, wie sich leicht nachweisen läßt, bei jeder anderen Leidener Flasche statt, in welcher die Glasdicke überall gleich, also c constant ist. Vernachlässigt man daher die Glieder höherer Ordnung, so erhält man die Gleichungen:

$$(13.) \quad V = -\frac{Q}{S} 4\pi c$$

$$(14.) \quad W = -\frac{Q^2}{S} 2\pi c,$$

mittelst deren man Flaschen von verschiedener Form, Größe und Glasdicke unter einander vergleichen kann, wenn sie nur jener Bedingung, daß Glasdicke c in jeder constant ist, genügen, was freilich bei den gewöhnlich angewandten Flaschen nur zum Theil der Fall ist.

Wenn man nicht verschiedene Flaschen, sondern, wie es in der Praxis häufig vorkommt, eine aus lauter *gleichen* Flaschen zusammengesetzte Batterie anwendet, und bei dieser den Flächeninhalt der Belegungen nur dadurch ändert, daß man die *Anzahl* der Flaschen vermehrt oder vermindert, so kann man die dabei vorkommenden verschiedenen Fälle unter einander vergleichen, ohne die Glieder höherer Ordnung zu vernachlässigen, oder jene beschränkende Annahme in Bezug auf die Glasdicke zu machen.

Wie nämlich auch eine Flasche beschaffen sey, so kann man doch, wenn s die Fläche ihrer innern Belegung, und q die darauf befindliche Elektrizitätsmenge ist, setzen:

$$(15.) \quad V = -\frac{q}{s} k$$

$$(16.) \quad W = -\frac{q^2}{s} \cdot \frac{k}{2}$$

worin k eine von der Natur der Flasche abhängige Constante bedeutet, welche zwar nicht unmittelbar bekannt, aber jedenfalls für gleiche Flaschen gleich, und außerdem in Bezug auf die mittlere Glasdicke von der ersten Ordnung ist.

Nun seyen n solcher Flaschen genommen, und, nachdem sie gleich stark geladen sind, alle inneren und alle äußeren Belegungen unter sich verbunden. Dann wird, wenn wir von dem Einflusse, den die verschiedenen Flaschen, falls sie zu nahe stehen, etwa auf einander ausüben, und von dem Einflusse der auf den Verbindungsstücken befindlichen Elektrizität absehen, in Bezug auf die *Potentialfunction* durch die Verbindung keine Aenderung eintreten, das *Potential* dagegen in der ganzen Batterie einen n mal so großen Werth haben, als in jeder einzelnen Flasche. Bezeichnet man also die Fläche der gemeinsamen inneren Belegung mit S , und die gesammte darauf befindliche Elektrizitätsmenge mit Q , so braucht man, um die Größen V und W für die ganze Batterie zu erhalten, in den vorigen Gleichungen nur für q seinen Werth $\frac{Q}{n}$ und für s seinen

Werth $\frac{s}{n}$ zu setzen, und die zweite Gleichung mit n zu multipliciren. Dabei hebt sich n in beiden Gleichungen fort, und es kommt wieder:

$$(17.) \quad V = -\frac{Q}{S} k$$

$$(18.) \quad W = -\frac{Q^2}{S} \cdot \frac{k}{2}.$$

Betrachten wir hiernach das Potential einer geladenen Leidener Flasche oder Batterie als bekannt, so ist dadurch auch die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials und somit die von der Elektrizität geleistete Arbeit gegeben. Geht nämlich die Entladung nur *theilweise* vor sich, und bezeichnet man das Potential des Rückstandes mit W_1 , so ist die geleistete Arbeit

$$(19.) = W_1 - W$$

welches, da W und W_1 stets negativ sind, und W_1 einen kleineren absoluten Werth als W hat, eine positive Gröfse ist. Tritt dagegen eine *vollständige* Entladung ein, so muß man $W_1 = 0$ setzen, und daher ist dann die geleistete Arbeit

$$(20.) = -W.$$

Wir wollen nun die durch die Entladung hervorbrachten Wirkungen betrachten.

Das Eintreten der Entladung denken wir uns dadurch veranlaßt, daß von der einen Belegung zur andern ein aus leitenden Körpern bestehender Schließungsbogen führe, welcher vorher unterbrochen war, und dessen Enden jetzt einander, entweder bis zum Ueberspringen eines Funkens, oder bis zur vollständigen Berührung, genähert werden. Dabei findet eigentlich schon während der Annäherung eine Mitwirkung der Elektrizität statt, indem die Enden des Schließungsbogens vermöge der auf ihnen befindlichen Elektrizität einander anziehen, und dadurch die Annäherung erleichtern. Diese Wirkung ist aber in unserem Falle, wo der größte Theil der Elektrizität auf den Belegungen gebunden ist, und daher zu jener Anziehung
nicht

nicht beitragen kann, jedenfalls so gering, daß wir sie ohne Bedenken vernachlässigen können.

Ferner wollen wir zur Vereinfachung die Erregung von Inductionsströmen oder Magnetismus außerhalb des betrachteten Körpersystemes und alle bleibenden Veränderungen mechanischer, chemischer oder magnetischer Natur innerhalb desselben für jetzt von der Untersuchung ausschließen und annehmen, daß die Arbeit, welche an den Stellen verwandt wird, wo der Schließungsbogen unterbrochen ist, und wo ein Funke überspringen muß, und die in dem ganzen Systeme erzeugte Wärme die einzigen vorkommenden Wirkungen seyen. Dann muß dem Hauptsatze nach die Summe dieser beiden gleich der Zunahme des Potentials seyn.

Sey nun zunächst angenommen, daß bei einer Reihe von Versuchen die Stärke der Entladung d. h. die Zunahme des Potentials dieselbe bleibe, aber der Schließungsbogen geändert werde, so muß dabei die Summe der beiden Wirkungen constant seyn.

Was die Wärmeezeugung anbetrifft, so besitzen wir über deren Abhängigkeit vom Schließungsbogen folgende zwei wichtige Sätze von Riefs ¹⁾.

1) Die durch eine und dieselbe Entladung in zwei verschiedenen im Schließungsbogen befindlichen continuirlichen Drahtstücken erzeugten Wärmemengen verhalten sich wie ihre reducirten Längen, wenn man unter reducirte Länge die Größe $\frac{\lambda}{\rho}x$ versteht, worin λ die wirkliche Länge, ρ der Radius und x eine vom Stoffe des Drahtes abhängige Größe ist, welche Riefs die Verzögerungskraft nennt, und welche dem umgekehrten Werthe der Leitungsfähigkeit entspricht.

2) Wenn man unter sonst unveränderten Umständen den Schließungsbogen dadurch verlängert, daß man einen Draht von der reducirten Länge l einschaltet, so wird dadurch die Erwärmung eines anderen im Schließungsbogen befind-

1) Diese Ann. Bd. 43 und 45.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

lichen Drahtes vermindert, und zwar nahe im Verhältnisse von $1+bl:1$, worin b eine durch den Versuch zu bestimmende Constante ist.

Beide Sätze lassen sich in folgende Gleichung zusammenfassen ¹⁾:

$$(21.) \quad C = \frac{l}{1+bl} \cdot A,$$

worin l die reducirte Länge des betrachteten Drahtstückes und C die darin erzeugte Wärmemenge ist, während b und l die vorher erwähnte Bedeutung haben, und A eine von der Stärke der Entladung abhängige GröÙe darstellt, welche für unseren gegenwärtigen Fall, wo wir es nur mit gleichen Entladungen zu thun haben, constant ist.

Diese Gleichung enthält eine Bestätigung des vorher gezogenen Schlusses. Der eingeschaltete Draht l wird natürlich durch die Entladung ebenfalls erwärmt, und zwar wird nach der vorigen Gleichung die Wärmemenge $\frac{l}{1+bl} A$ in ihm erzeugt. Dafür muß, wenn die Gesamtsumme der Wirkungen constant bleiben soll, eine Verminderung der übrigen Wirkungen eintreten, und diese wird in der That durch den zweiten Riefs'schen Satz und durch die Gleichung nachgewiesen. Mit dieser allgemeinen Uebereinstimmung müssen wir uns für jetzt begnügen. Eine genaue quantitative Untersuchung, ob die Abnahme aller übrigen Wirkungen zusammen wirklich gerade gleich jener durch $\frac{l}{1+bl} A$ ausgedrückten Wärmemenge ist, scheint mir bis jetzt ohne neue Beobachtungsdata nicht ausführbar zu seyn.

Vorsselman de Heer hat freilich aus jener Gleichung (21.) einen allgemeinen Satz abgeleitet, den man vielleicht auf den ersten Blick für eine vollständige Bestätigung unseres Schlusses halten könnte. Es soll nämlich die Gesamtwärme, welche durch eine elektrische Entladung in dem ganzen Schließungsbogen erregt wird, von der Natur des Schließungsbogens unabhängig seyn ²⁾. Die-

1) Diese Ann. Bd 45, S. 23.

2) Diese Ann. Bd. 48, S. 298.

ser Salz wird auch von Helmholtz in der That als mit der Theorie übereinstimmend angeführt ¹⁾; indessen scheint er mir dazu doch nicht geeignet zu seyn, indem er mehrere Ungenauigkeiten enthält.

Erstens beschränkt Vorsselman de Heer die Betrachtung ausdrücklich auf »den die beiden Belege der Batterie verbindenden Bogen« ²⁾. Die Wärmeerzeugung erstreckt sich aber auch auf die übrigen Körper des Systemes, und zwar wird ein Theil innerhalb der Batterie selbst erzeugt, und ein anderer, für den Fall, daß die Batterie und der Schließungsbogen nicht isolirt, sondern mit der Erde verbunden sind, innerhalb des Ableitungszweiges und der Erde. Der letztere Theil wird im Allgemeinen unbedeutend seyn, da nur der Ueberschuß der einen oder anderen Elektrizität nach der Erde strömt, und dieser gegen die ganze Elektrizitätsmenge gering ist, und dasselbe läßt sich unter der Bedingung, daß der Schließungsbogen eine beträchtliche reducirte Länge hat, vielleicht auch von dem ersten Theile annehmen. Bei sehr kurzem Schließungsbogen dagegen würde eine solche Annahme unzulässig seyn, und jedenfalls müssen wir diesen Theil bis jetzt als unbekannt bezeichnen.

Ferner behandelt er den Bogen so, als ob er nur aus einem zusammenhängenden Drahte bestände. In dieser Beziehung hat schon Riefs ³⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß sein Schließungsbogen aus mehreren Theilen zusammengesetzt war, und da seine Versuche sich nur auf die in continuirlichen Drahtstücken, und nicht auf die in den Verbindungsstellen erzeugte Wärme bezogen, so hat er den Satz, so fern er als unmittelbare Folge seiner Versuche gelten soll, zurückgewiesen. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus würde man nun freilich solche Verbindungsstellen, wo wirklich metallische Berührung stattfindet, und wo die Elektrizität beim Uebergange keine mecha-

1) Seine Schrift S. 44.

2) Diese Ann. Bd. 48, S. 297.

3) Diese Ann. Bd. 48, S. 320

nische Veränderung hervorbringt, in den allgemeinen Satz mit einbegreifen können, ohne daß man dazu die in ihnen entwickelten Wärmemengen einzeln zu kennen brauchte. Anders aber ist es mit den *Unterbrechungsstellen*, wo ein Funke überspringt. Hier findet eine äußerliche mechanische Wirkung statt, welche man erst als verbrauchte Arbeit von der Gesamtwirkung abziehen muß, um den Theil zu erhalten, welcher wirklich innerhalb des betrachteten Körpersystems in Wärme verwandelt wird.

Was die Größe dieses Arbeitsverbrauches und seinen Einfluß auf die Wärmeentwicklung anbetrifft, so kann ich in dieser Beziehung zunächst wieder eine Bestätigung der Theorie durch das Experiment anführen. Es ist nämlich im Voraus klar, daß der Arbeitsverbrauch von dem Widerstande, welchen die nichtleitende Schicht der Durchbrechung entgegengesetzt, abhängt, und daß er daher bedeutender seyn wird, wenn die Enden des Schließungsbogens durch einen nichtleitenden *festen Körper* getrennt sind, als wenn sich bloß *Luft* zwischen ihnen befindet. Daraus folgt, daß im ersteren Falle ein an einer andern Stelle des Schließungsbogens befindliches elektrisches Luftthermometer weniger erwärmt werden muß, als im letzteren, und so hat es sich auch bei einer von Riefs ausgeführten Versuchsreihe ¹⁾ in der That ergeben.

An der Unterbrechungsstelle standen sich entweder zwei kleine Scheiben, oder zwei Kugeln, oder zwei Spitzen gegenüber, jedesmal in einer Entfernung von 0,2 Lin. Zwischen diesen waren nach einander die in der ersten Columne der nachstehenden Tabelle genannten Körper eingeschaltet, und dabei wurden unter sonst gleichen Umständen in dem Luftthermometer die in den folgenden Columnen angeführten Erwärmungen beobachtet. Wo Riefs mehrere Zahlen giebt, habe ich die Mittelzahl genommen.

1) Diese Ann. Bd. 43, S. 82.

Eingeschaltete Körper.	Erwärmungen im Luftthermometer, jenachdem der Funke		
	zwischen den Scheiben	zwischen den Kugeln	zwischen den Spitzen
	übersprang.		
Luftschicht	15,9	15,4	15,1
ein Kartenblatt	11,7	12,0	11,6
zwei Kartenblätter mit zwischen- gelegtem Stanniol	9,7	9,3	
zwei Kartenblätter	8,0	8,8	10,4
Glimmerblatt	6,8	4,7	4,8

In dieser Tabelle tritt der Einfluss der Festigkeit des eingeschalteten Körpers, welcher von dem Funken durchbrochen werden muß, sehr deutlich hervor¹⁾, und zugleich sieht man aus der großen Verschiedenheit der Zahlen, wie bedeutend die durch den Funken verbrauchte Arbeit unter erschwerenden Umständen werden kann. Ein genaues Maass dieser Arbeit möchte sich jedoch hieraus noch nicht ableiten lassen, und ein solches besitzen wir meiner Ansicht nach bisjetzt überhaupt noch nicht, selbst für den einfachsten und wichtigsten Fall, wo der Funke nur durch Luft überspringt.

- 1) Nur der Fall, wo zwei Kartenblätter mit zwischengelegtem Stanniol angewandt wurden, bildet eine Ausnahme, indem diese drei Körper eine geringere Wirkung ausübten, als die beiden Kartenblätter allein. Hienach muß man annehmen, daß durch das Stanniolblatt, obwohl es mit durchbrochen wurde, doch der Arbeitsverbrauch nicht vermehrt, sondern vermindert wurde, und darin scheint ein Widerspruch zu liegen. Ich glaube indessen, daß man diese Annahme, wenn man sie auch für jetzt nicht näher begründen kann, doch nicht geradezu als widersinnig verwerfen darf, denn es kommt in Bezug auf den Arbeitsverbrauch nicht bloß darauf an, welche Körper durchbrochen werden, sondern auch, wie sie durchbrochen werden, und die Art der Durchbrechung wird durch den dazwischen eingeschalteten leitenden Körper jedenfalls geändert.

Auf den ersten Blick könnte man vielleicht glauben, *diese Arbeit müsse bei gleicher Dichtigkeit der Luft einfach der Dicke der durchbrochenen Luftschicht proportional seyn.* Wenn man jedoch bei unverändertem Abstände der Körper, zwischen denen der Funke überspringen muß, die Ladung der Batterie oder die Beschaffenheit des Schließungsbogens ändert, so treten in der Natur der Funken so große, schon äußerlich an der verschiedenen Stärke des Lichtes und Knaalles erkennbare Unterschiede ein, daß man diese Funken in Bezug auf die von ihnen verbrauchte Arbeit unmöglich als gleich betrachten kann.

Ferner könnte man vielleicht aus einigen von Riefs mitgetheilten Beobachtungen¹⁾ den Schluß ziehen wollen, *die von einem durch die Luft überspringenden Funken verbrauchte Arbeit sey überhaupt so gering, daß man sie vernachlässigen könne.* Riefs hat nämlich mit den vorher erwähnten kleinen Scheiben und Kugeln die Versuche auch so angestellt, daß er sie zuerst in Berührung und dann in verschiedene Entfernungen brachte, so daß die Elektrizität im ersteren Falle ohne und in den letzteren Fällen mit Funken überging, und für jeden dieser Fälle hat er die in dem Schließungsbogen unter sonst gleichen Umständen erregte Wärme beobachtet. Dabei zeigte sich diese Wärme bei der Entfernung im Allgemeinen nur wenig geringer, als bei der Berührung, und in einzelnen Fällen sogar etwas größer, was um so auffälliger war, als bei der Entfernung in der Batterie ein Rückstand blieb, während bei der Berührung eine vollständige Entladung erfolgte. Ich glaube indessen, daß diese Beobachtungen zu dem obigen Schlusse noch nicht berechtigen.

Was zuerst den Umstand betrifft, daß bei der Entfernung ein Rückstand in der Batterie blieb, so darf man dessen Einfluß nicht zu hoch anschlagen. Dieser Rückstand konnte nämlich im äußersten Falle, wenn die Entfernung gleich der Schlagweite der Batterie war, unge-

1) Diese Ann. Bd. 43, S. 78.

fähr $\frac{2}{13}$ der ganzen Ladung betragen ¹⁾. Dadurch wurde aber nicht etwa die Gesamtwirkung der Entladung auch um $\frac{2}{13}$, sondern nur um $(\frac{2}{13})^2$ oder nahe um $\frac{1}{42}$ vermindert. Die Gesamtwirkung ist nämlich nach unserem Hauptsatze gleich der Zunahme des Potentials, und das Potential ist bei einer bestimmten Batterie proportional dem Quadrate der Elektrizitätsmenge. Sey also die Elektrizitätsmenge der ganzen Ladung mit Q und die des Rückstandes mit Q_1 bezeichnet, so ist die Zunahme des Potentials:

$$W_1 - W = A(Q^2 - Q_1^2),$$

worin A eine von der Elektrizitätsmenge unabhängige Gröfse ist, und dieses giebt, je nachdem man

$$Q_1 = 0 \text{ oder } = \frac{2}{13} Q$$

setzt:

$$W_1 - W = A Q^2 \text{ oder } = A Q^2 \left[1 - \left(\frac{2}{13} \right)^2 \right].$$

Ferner müssen wir aufer demjenigen Funken, welcher durch die Entfernung der Scheiben oder Kugeln willkürlich hervorgerufen wurde, auch jene anderen betrachten, welche an sich schon mit dem Entladungsverfahren verbunden waren. Riefs bewirkte die Entladungen, um sie so regelmäfsig wie möglich zu machen, durch einen eigens dazu construirten Apparat ²⁾, welcher so eingerichtet war, dafs jedesmal *zwei* Funken übersprangen. Nun ergiebt sich aus anderen Versuchen von Riefs ³⁾, dafs durch eine im Schließungsbogen angebrachte Unterbrechung die Schlagweite an einer anderen Stelle vermindert wird, und folglich müssen auch im vorliegenden Falle zugleich mit der Hervorbringung des einen neuen Funkens zwischen den Scheiben oder Kugeln die beiden andern Funken im Entladungsapparate verkürzt seyn, woraus man auf eine

1) S. Riefs, diese Ann. Bd. 53, S. 11.

2) S. diese Ann. Bd. 40, S. 339.

3) Diese Ann. Bd. 53, S. 11.

theilweise Compensation des Arbeitsverbrauches schliessen kann. In manchen Fällen waren die beiden letztern Funken sogar ganz verschwunden, indem »die Entladung erst bei der Berührung der Kugeln des Entladungsapparates eintrat«¹⁾. Es war also *ein* Funke neu hinzugekommen, und dafür waren *zwei* früher vorhandene Funken fortgefallen, was eine Verminderung des Arbeitsverbrauches, und dem entsprechend eine Vermehrung der Wärmeerzeugung erwarten läßt; und in der That waren es *gerade diese* Fälle, in denen Riefs eine erhöhte Wärme im Schließungsbogen beobachtete. Man sieht also, daß es zur Erklärung dieser Erscheinungen nicht nothwendig ist, die Annahme zu machen, daß die Gröfse des Arbeitsverbrauches bei einem Funken sehr klein sey, und überhaupt scheinen mir die Versuche noch keinen sicheren Schlufs über diese Gröfse zu gestatten.

Wenn es somit wegen der in der Gesamtwirkung vorkommenden unbekannten Gröfsen unmöglich ist, eine *quantitativ genaue* Uebereinstimmung der Gleichung (21.) mit dem Hauptsatze nachzuweisen, so könnte man vielleicht umgekehrt versuchen, durch die Annahme beider, und ihre Verbindung mit einander, jene unbekannten Gröfsen, oder wenigstens die Summe derselben zu bestimmen, und dazu scheint die Form der Gleichung allerdings einzuladen. Dabei muß man aber bedenken, daß man dieser Gleichung selbst, als einer empirischen Gleichung, keine absolute Genauigkeit zuschreiben darf, wie es auch die von Riefs angeführten Zahlen zeigen. Er hat nämlich in zwei Versuchsreihen in den Schließungsbogen Drähte von verschiedener Länge und Dicke eingeschaltet, wodurch sich in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (21.) nur die im Nenner befindliche Gröfse l änderte, und hat dann jedesmal aus der beobachteten Erwärmung die Constante b bestimmt. Die so gefundenen Werthe weichen in der ersten Reihe zwischen 0,01358 und 0,01101

1) Diese Ann. Bd. 43, S. 79.

und in der zweiten zwischen 0,00000926 und 0,00000840 ¹⁾ von einander ab, und wenn diese Differenzen bei der grofsen Verschiedenheit der eingeschalteten Drähte und bei der Schwierigkeit der Versuche auch nicht als bedeutend gelten können, so scheinen sie doch deshalb einige Beachtung zu verdienen, weil sich in ihnen eine gewisse Regelmässigkeit zeigt. In beiden Reihen werden nämlich mit wachsender reducirter Länge l des Drahtes die entsprechenden Werthe von b im Allgemeinen kleiner.

Wir wollen daher diesen Gegenstand hier nicht weiter verfolgen, und wenden uns nun zu dem zweiten Vergleichspunkte zwischen der Theorie und der Erfahrung, nämlich zu dem Falle, *wo der Schliessungsbogen derselbe bleibt, aber die Gröfse der Batterie und der darauf angehäuften Elektrizitätsmenge geändert wird.*

Auch hier tritt uns der eben besprochene Uebelstand wieder entgegen. Da wir nämlich einen Theil der Entladungswirkungen nicht kennen, so können wir auch nicht angeben, wie derselbe sich mit der Gröfse der Batterie und der Elektrizitätsmenge ändert, und können daher aus der an Einer Stelle des Schliessungsbogens beobachteten Wirkung noch nicht mit Sicherheit auf die *Gesamtwirkung* schliessen. Nur in Bezug auf die in den continuirlichen Theilen des Schliessungsbogens erzeugte Wärme können wir als sicher voraussetzen, dafs jede in Einem Theile beobachtete Veränderung auch in den übrigen Theilen proportional stattfindet.

Wenn nun aber der Schliessungsbogen eine grofse reducirte Länge hat, so darf man wohl annehmen, dafs der grösste Theil der Gesamtwirkung zu seiner Erwärmung verwendet wird, und in diesem Falle werden also, wenn die übrigen Wirkungen auch von jener Proportionalität abweichen sollten, die dadurch entstehenden Differenzen verhältnifsmässige gering seyn, so dafs man ohne bedeu-

1) Diese Ann. Bd. 43, S. 68 und 73. Der grofse Unterschied zwischen den Zahlen der ersten und zweiten Reihe beruht auf einer verschiedenen Wahl der Einheiten.

tende Ungenauigkeit die an irgend einer Stelle beobachteten Erwärmungen den entsprechenden Gesamtwirkungen proportional setzen kann.

Nun läßt sich aber die Gesamtwirkung nach den Gleichungen (18.) und (19.) für eine unvollständige Entladung durch

$$\frac{Q^2 - Q_1^2}{s} \cdot \text{Const.}$$

und für eine vollständige Entladung, wie sie bei den Riefs'schen Versuchen stattfand, nach (18.) und (20.) durch

$$- \frac{Q^2}{s} \cdot \text{Const.}$$

darstellen, und dieses ist gerade der Ausdruck, welchen Riefs für die Erwärmung im Schließungsbogen experimentell gefunden hat, indem die Gleichung (21) vollständig lautet ¹⁾:

$$(21.) \quad C = \frac{a' Q^2}{1 + b' s},$$

worin a eine Constante ist ²⁾.

Die bisher betrachteten Fälle bezogen sich auf die vollständige Entladung einer gewöhnlichen Batterie. Wir wollen nur noch zwei andere Fälle untersuchen, nämlich die *unvollständige Entladung einer gewöhnlichen Batterie* und die *vollständige Entladung einer Franklin'schen sogenannten Cascadenbatterie oder Flaschensäule*.

In der ersteren Beziehung besitzen wir messende Versuche von Riefs ³⁾, welcher eine geladene Batterie dadurch theilweise entlud, daß er ihre beiden Belegungen

1) Diese Ann. Bd. 45, S. 23.

2) Diese Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung wird auch schon von Helmholtz angeführt, (seine Schrift S. 43) doch ist mir die Entwicklung seiner Formel nicht ganz verständlich, indem er darin eine GröÙe einführt, welche er AbleitungsgröÙe nennt, und von welcher er sagt, daß sie der Fläche der Batteriebelegung proportional sey, ohne jedoch ihre Bedeutung oder den Grund dieser Proportionalität näher anzugeben.

3) Diese Ann. Bd. 80, S. 214.

mit den entsprechenden Belegungen einer anderen ungeladenen Batterie in Verbindung setzte, so daß die vorher auf der einen Batterie angehäuften Elektricitäten sich nun über beide verbreiteten. Er änderte die Versuche dadurch ab, daß er beide Batterien von verschiedener Flaschenzahl nahm, und beobachtete jedesmal die Erwärmung in einem oder in beiden Verbindungsbogen. Die Flaschen jeder Batterie waren natürlich unter sich gleich, aber leider waren nicht auch die Flaschen der einen gleich denen der andern. Als Resultat giebt er an, daß die nachfolgende »Formel sich allen beobachteten Erwärmungen an einer constanten Stelle sowohl des innern als des äußern Schließungsbogens vollkommen angeschlossen« ¹⁾ habe:

$$(22.) \quad C = \frac{a Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{s'}{s}\right) ns},$$

wobei ich nur zur leichtern Vergleichung mit meinen sonstigen Formeln die Buchstaben etwas anders gewählt habe, als Riefs. Es bedeutet nämlich C die beobachtete Wärme, Q die angewandte Elektricitätsmenge, s den Flächenraum der innern Belegung einer Flasche der ersten Batterie und n die Anzahl dieser Flaschen, s' und n' dieselben Größen für die andere Batterie, und endlich a eine Constante, welche für den innern Schließungsbogen etwas größer genommen werden mußte, als für den äußern, was sich daraus erklären läßt, daß sich auf der innern Belegung etwas mehr Elektricität befand, als auf der äußern.

Wir wollen nun diese Erwärmung mit der Zunahme des Potentials vergleichen.

Aus der Gleichung (18.) ergibt sich für das Potential der ersten Batterie vor der Entladung, wenn man die Elektricitätsmenge mit Q bezeichnet, und für den ganzen Flächenraum S seinen Werth ns setzt, der Ausdruck;

$$(23.) \quad W = - \frac{Q^2}{ns} \cdot \frac{k}{2}.$$

Um nun zu bestimmen, wie sich die ganze Elektricitäts-

1) A. a. O. S. 217.

menge Q bei der Entladung über beide Batterien vertheilt, kennt man die Bedingung, daß auf den verbundenen Belegungen die Potentialfunctionen gleich seyn müssen. Seyen nach der Entladung V_1 und V_1' die Potentialfunctionen auf den innern Belegungen, und Q_1 und Q_1' die gesuchten, auf ihnen befindlichen Elektricitätsmengen, so hat man nach (17.):

$$V_1 = -\frac{Q_1}{ns} k$$

$$V_1' = -\frac{Q_1'}{n's'} k',$$

worin k' dieselbe GröÙe für die Flaschen der zweiten Batterie ist, wie k für die der ersten. Setzt man diese beiden Ausdrücke einander gleich, und bedenkt daß:

$$Q_1 + Q_1' = Q$$

seyn muß, so erhält man:

$$(24.) \quad \begin{cases} Q_1 = \frac{\frac{ns}{k}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q \\ Q_1' = \frac{\frac{n's'}{k'}}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}} Q. \end{cases}$$

Hieraus ergiebt sich weiter, wenn W_1 das Gesammpotential beider Batterien nach der Entladung ist:

$$(25.) \quad W_1 = \frac{1}{2} (Q_1 V_1 + Q_1' V_1') = -\frac{\frac{1}{2} Q^2}{\frac{ns}{k} + \frac{n's'}{k'}}$$

und somit erhält man als Zunahme des Potentials:

$$(26.) \quad W_1 - W = \frac{\frac{1}{2} \frac{k^2}{k'} \cdot \frac{s'}{s} \cdot Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'} \cdot \frac{s'}{s}\right) ns}$$

Die GröÙe $\frac{1}{2} \frac{k^2}{k'} \cdot \frac{s'}{s}$ ist für die ganze Versuchsreihe constant, und man kann also schreiben:

$$(27.) \quad W_1 - W = \frac{A \cdot Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{k}{k'} \cdot \frac{s'}{s}\right) ns}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem von Riefs für die Erwärmung gegebenen (22.), so zeigt sich, daß man, um beide einander proportional zu machen, nur annehmen braucht, daß in den Flaschen beider Batterien, obwohl sie nicht gleich waren, doch die Größen k und k' nahe denselben Werth hatten, und diese Annahme wird noch insbesondere dadurch gerechtfertigt, daß Riefs weiterhin¹⁾ anführt, er habe durch directe Messungen gefunden, daß bei der Verbindung die Elektricität sich über beide Batterien nach dem Verhältnisse der Oberflächen theilte, was nach den Gleichungen (24.) nur der Fall seyn konnte, wenn $k = k'$ war²⁾.

Riefs änderte die Versuche auch dadurch ab, daß er den Schließungsbogen verlängerte, und beobachtete die dabei stattfindende Abnahme der Wärme an einer bestimmten Stelle. Die Resultate dieser Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den schon oben besprochenen überein, und wir wollen sie daher hier übergangen und ebenso einige andere in demselben Aufsatze noch angeführte Versuche.

1) a. a. O. S. 220.

2) Da die Größen k und k' dem Obigen nach hauptsächlich von den Glasdicken beider Batterien abhängen, so schien es mir von Interesse zu seyn, diese Dicken kennen zu lernen, und ich habe daher, während dieser Aufsatz schon im Drucke begriffen war, noch Hrn. Riefs ersucht, eine Messung derselben anzustellen, worauf er so gut gewesen ist, mir folgende Mittheilung zu machen. In den kleinen Flaschen, (denen der zweiten Batterie) variirt die Glasdicke bedeutend und ist im Mittel $1\frac{1}{2}$ pariser Linien. Die großen Flaschen (die der ersten Batterie) hat er nicht selbst messen können, da sie oben geschlossen sind, und er hat dafür zwei überzählige Flaschen derselben Art, die zur Vorsicht mit den im Gebrauch befindlichen zu gleicher Zeit angefertigt worden sind, gemessen; das Glas ist in diesen nahe gleich und $1\frac{1}{2}$ Lin. dick. Da eine absolute Gleichheit der Glasdicken unter den von Hrn. Riefs angeführten Umständen nicht zu erwarten war, und auch durch die angenommene Gleichheit der Größen k und k' nicht nothwendig bedingt ist, indem die letzteren außer von der Glasdicke auch noch in einem gewissen, obwohl nur untergeordneten Grade von der Gestalt und Größe der Flaschen, welche bei beiden Batterien verschieden sind, abhängen so glaube ich, daß man die Uebereinstimmung der Zahlen $1\frac{1}{2}$ und als genügend betrachten kann.

In Bezug auf die *Cascadenbatterie* besitzen wir messende Versuche von Dove ¹⁾ und Riefs ²⁾. Sie besteht bekanntlich aus einer Anzahl einzelner Flaschen oder ganzer Batterien, welche isolirt und dann so unter einander verbunden sind, dafs die äufsere Belegung der ersten mit der innern der zweiten, die äufsere der zweiten mit der innern der dritten u. s. f. in leitendem Zusammenhange stehen. Nur die innere Belegung der ersten und die äufsere der letzten Batterie sind frei, und diese werden bei der Ladung wie die innere und äufsere Belegung einer einzelnen Batterie behandelt.

Die Principien, nach welchen die Ladung einer solchen zusammengesetzten Batterie bestimmt werden mufs, sind der Hauptsache nach schon von Green ³⁾ angegeben. Die Elektricitätsmengen, welche sich auf den beiden Belegungen der einzelnen Batterien befinden, und die entsprechenden Potentialfunctionen mögen der Reihe nach mit:

$$(28.) \quad \begin{cases} Q_1, Q'_1; Q_2, Q'_2; Q_3, Q'_3 \text{ etc.} \\ V_1, V'_1; V_2, V'_2; V_3, V'_3 \text{ etc.} \end{cases}$$

bezeichnet werden. Da nun, wenn der innern Belegung der ersten Batterie von einem Conductor positive Elektricität zugeführt wird, die äufsere Belegung dieser Batterie ihre negative Elektricität nur von der innern der zweiten erhalten kann, und diese dadurch positiv geladen wird, so hat man:

$$Q'_1 = -Q_2;$$

und da ferner in zwei Körpern, welche leitend mit einander verbunden sind, die Potentialfunctionen gleich seyn müssen, so hat man für dieselben beiden Belegungen:

$$V'_1 = V_2,$$

und zwei eben solche Gleichungen gelten für jedes andere Paar verbundener Belegungen, so dafs folgende Reihe von Gleichungen gegeben ist:

1) Diese Ann. Bd. 72, S. 406.

2) Diese Ann. Bd. 80, S. 349.

3) *An Essay on the Application of math. Analysis to the theories of Electr. and Magn. Art. 8.*

$$(29.) \quad \begin{cases} Q'_1 = -Q_2, & Q'_2 = -Q_3, & Q'_3 = -Q_4 \text{ etc.} \\ V'_1 = V_2, & V'_2 = V_3, & V'_3 = V_4 \text{ etc.} \end{cases}$$

Außerdem stehen für jede der Batterien die vier Größen Q , Q' , V und V' in solcher Beziehung zu einander, daß durch je zwei derselben die beiden anderen bestimmt sind. Zuzufolge der Bemerkungen am Schlusse meines vorigen Aufsatzes kann man nämlich, wenn man jene vier Größen für eine einzelne Flasche mit q , q' , V und V' bezeichnet, die Gleichung (15.), welche für den besonderen Fall, wo $V'=0$ ist, aufgestellt wurde, unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in Bezug auf k in folgende allgemeinere verwandeln:

$$(30.) \quad V - V' = -\frac{k}{2} \frac{q - q'}{2},$$

worin man für $\frac{q - q'}{2}$ auch q oder $-q'$ schreiben kann.

Ferner hat man ganz allgemein die Gleichung,

$$(31.) \quad q + q' = -(\alpha V + \beta V')$$

worin α und β zwei positive Constanten sind, welche ebenso wie k von der Natur der Flasche abhängen, und daher im vorliegenden Falle, wo wir es nur mit gleichen Flächen zu thun haben, durchweg denselben Werth behalten. Für eine Batterie von n Flaschen und mit den Elektricitätsmengen Q und Q' gehen die beiden Gleichungen über in:

$$(32.) \quad V - V' = -\frac{k}{n} \frac{Q - Q'}{2}$$

$$(33.) \quad Q + Q' = -n(\alpha V + \beta V').$$

Mittelst dieser Gleichungen in Verbindung mit den Gleichungen (29.) kann man, sobald irgend zwei der Größen (28.) gegeben sind, alle übrigen bestimmen.

Die von Dove und Riefs angestellten Versuche bestehen beide aus zwei verschiedenen Reihen. Bei der ersten war die Flaschenzahl in allen verbundenen Batterien gleich, aber die Anzahl der angewandten Batterien wurde geändert; bei der zweiten dagegen blieb die Anzahl der angewandten Batterien dieselbe, nämlich immer nur zwei,

aber in jeder dieser Batterien wurde die Flaschenzahl geändert, beide Versuchsreihen bieten bei der Vergleichung mit der Theorie mancherlei Schwierigkeiten dar, diese sind aber bei der zweiten Reihe weniger erheblich, als bei der ersten, und wir wollen daher mit der Betrachtung der zweiten beginnen.

Die Anordnung der Versuche war so getroffen, daß beide Batterien isolirt, und die innere Belegung der ersten mit dem Conductor der Elektrisirmaschine, die äußere der zweiten mit einer Lane'schen Maafsflasche verbunden waren. Demnach war durch die Anzahl der Funken der Maafsflasche die Elektricitätsmenge der zweiten äußern Belegung gegeben, und zugleich kann man die Potentialfunction auf dieser Belegung nach dem Ueberspringen jedes Funkens gleich Null setzen, wobei nur die Potentialfunction des jedesmal in der Maafsflasche bleibenden Rückstandes vernachlässigt ist.

Es sind also, wie oben gefordert wurde, zwei von den Größen (18.) bekannt, und um aus diesen die übrigen abzuleiten, kann man von der zweiten äußeren Belegung nach einander zur zweiten inneren, zur ersten äußeren und endlich zur ersten innern fortschreiten. Man erhält auf diese Weise, wenn man die durch die Maafsflasche gemessene Elektricitätsmenge mit $-Q$ und die Flaschenzahlen der beiden Batterien mit n_1 und n_2 bezeichnet, und alle Glieder, welche in Bezug auf k von höherer als erster Ordnung sind, fortläßt, folgende Reihe von Ausdrücken:

$$(34.) \begin{cases} Q'_2 = -Q & V'_2 = 0 \\ Q_2 = \left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q & V_2 = -\frac{k}{n_2 s} Q \\ Q'_1 = -\left(1 + \alpha \frac{k}{s}\right) Q & V_1 = -\frac{k}{n_2 s} Q \\ Q_1 = \left\{1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2}\right] \frac{k}{s}\right\} Q & V_1 = -\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \frac{k}{s} Q. \end{cases}$$

Das Potential der ganzen zusammengesetzten Batterie ist nun:

$$(35.) \quad W = \frac{1}{2} (Q_1 V_1 + Q'_1 V_1 + Q_2 V_2 + Q'_2 V_2)$$

und

und das giebt:

$$(36.) \quad W = - \left\{ 1 + \left[2\alpha + (\alpha + \beta) \frac{n_1}{n_2} \right] \frac{k}{s} \right\} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{2s} Q^2$$

oder wenn man wieder das Glied zweiter Ordnung in Bezug auf k fortläßt:

$$(37.) \quad W = - \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{k}{2s} Q^2.$$

Da nach der Entladung das Potential Null ist, so ist $-W$ die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials, und wenn wir wieder, wie früher, annehmen, daß unter sonst gleichen Umständen die Erwärmung an einer einzelnen Stelle des Schließungsbogens der Gesamtwirkung proportional sey, so können wir schreiben:

$$(38.) \quad C = A \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{Q^2}{2s},$$

worin C die erzeugte Wärme und A eine Constante ist.

Vergleichen wir diese Formel mit den Beobachtungsergebnissen, so finden wir zunächst die Proportionalität der erzeugten Wärme mit dem Quadrate der angewandten Elektrizitätsmenge auch hier, wie in allen anderen Fällen, bestätigt. Was aber die Abhängigkeit der Wärme von den Flaschenzahlen n_1 und n_2 betrifft, so giebt Dove dafür eine andere Formel. Bezeichnen wir nämlich die ganzen Flächenräume der Belegungen der beiden Batterien, also $n_1 s$ und $n_2 s$, mit S_1 und S_2 , so geht (38.) über in:

$$(39.) \quad C = A \cdot \left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} \right) \frac{Q^2}{2},$$

und statt dessen giebt Dove die Formel:

$$(40.) \quad C = A \cdot \frac{Q^2}{\sqrt{S_1 \cdot S_2}}.$$

Die von ihm mitgetheilten Versuchsergebnisse schloßen sich auch sehr gut seiner Formel an, dagegen stimmen die späteren Versuche von Riefs besser mit der meinigen, wie die nachstehenden Tabellen zeigen.

1) Diese Ann. Bd. 72, S. 419.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

Es wurde nämlich von beiden Beobachtern ¹⁾ ein Mal n_2 constant gelassen und n_1 so geändert, daß nach einander

$$n_1 = n_2, = 2n_2, = 3n_2 \text{ und } = 4n_2$$

war; ein anderes Mal wurde n_1 constant gelassen und n_2 so geändert, daß nach einander

$$n_2 = n_1, = 2n_1, = 3n_1 \text{ und } = 4n_1$$

war. Um die Resultate besser vergleichen zu können, habe ich in beiden Fällen die Erwärmung, welche bei dem ersten Versuche, wo $n_1 = n_2$ war, beobachtet wurde, als Einheit genommen, und darauf die übrigen Erwärmungen reducirt. Bei Riefs, welcher jedesmal zwei Beobachtungswerthe anführt, habe ich die Mittelzahlen genommen.

(I.) n_1 veränderlich, n_2 constant.

n_1	Erwärmungen			
	berechnet		beobachtet	
	nach Dove's Formel.	nach Formel 39.	von Dove.	von Riefs.
n_2	1	1	1	1
$2n_2$	0,71	0,75	0,72	0,76
$3n_2$	0,58	0,67	0,59	0,69
$4n_2$	0,50	0,63	0,51	0,66

(II.) n_2 veränderlich, n_1 constant.

n_2	Erwärmungen			
	berechnet		beobachtet	
	nach Dove's Formel.	nach Formel 39.	von Dove.	von Riefs.
n_1	1	1	1	1
$2n_1$	0,71	0,75	0,71	0,78
$3n_1$	0,58	0,67	0,60	0,72
$4n_1$	0,50	0,63	0,50	0,68

1) Diese Ann. Bd. 72, S. 417 und Bd. 80, S. 356.

Man sieht, daß in der ersten Tabelle zwischen den Zahlen der dritten und fünften Columnne eine genügende Uebereinstimmung stattfindet. In der zweiten Tabelle sind die Differenzen allerdings bedeutender, wenn man aber bedenkt, wie schwierig es seyn würde, die in der theoretischen Formel vorausgesetzten Bedingungen, besonders die der vollkommenen Isolation, genau zu erfüllen, und daß auch selbst für diesen Fall die Formel nur als eine angenähert richtige aufgestellt ist, so wird man auch diese Differenzen nicht für die Theorie bedenklich finden, und dabei muß noch bemerkt werden, daß alle Zahlen der fünften Columnne größer sind, als die Ergebnisse meiner Formel, während sie, um sich der Dove'schen Formel zu nähern, kleiner seyn müßten.

Noch weniger geeignet zu einer genauen Vergleichung mit der Theorie ist die erste der oben erwähnten Versuchsreihen. Bei dieser wurden 3 oder 4 gleiche Batterien oder einzelne Flaschen als Elemente angewandt, welche bei der Ladung immer alle zu einer Cascadenbatterie vereinigt waren. Die Entladung wurde dann aber entweder an der ersten allein, oder an der ersten und zweiten zusammen u. s. f. vorgenommen, und dabei jedesmal die Erwärmung im Schließungsbogen beobachtet.

Hierbei treten nun einige Uebelstände hervor, welche zwar auch bei den früheren Versuchen nicht ganz fehlten, aber doch dort nicht so einflußreich seyn konnten, als hier. Darunter ist besonders der hervorzuheben, daß durch jede bei der Entladung neu hinzugenommene Batterie auch der Schließungsbogen verlängert wird. In der vorher betrachteten Versuchsreihe wurden nämlich bei der Vermehrung der Flaschen einer Batterie die neuen Flaschen neben den schon vorhandenen eingeschaltet, und wenn daher auch durch sie und ihre Verbindungsdrähte das unter der Einwirkung der Elektricität stehende Körpersystem vergrößert wurde, so war diese Vergrößerung doch nicht als eine für sich bestehende *Verlängerung* des Schließungsbogens zu rechnen, und ich habe deshalb diesen Umstand vorher unberück-

sichtigt gelassen, ebenso wie den ähnlichen früher bei der Vermehrung der Flaschen einer einzelnen Batterie. Bei der jetzt betrachteten Versuchsreihe dagegen ist jede neu hinzugenommene Batterie *hinter* den anderen eingeschaltet, so daß der zu ihr führende Zwischendraht und ihre beiden Belegungen selbständige Theile des Schließungsbogens bilden.

Hieraus folgt, daß die Annahme, welche wir früher bei *gleichbleibendem* Schließungsbogen gemacht haben, daß die Wärmeerregung an einer einzelnen Stelle der Gesamtwirkung proportional sey, auf den Fall, wo die letztere durch Vermehrung der Elemente einer Cascadenbatterie vergrößert wird, nicht angewandt werden darf, sondern daß in diesem Falle das Verhältniß der beobachteten Wärmeerregungen ein etwas geringeres seyn muß. Da sich nun aus den obigen Gleichungen die Gesamtwirkung oder die Zunahme des Potentials, unter Vernachlässigung aller Glieder von höherer als erster Ordnung in Bezug auf k , der Anzahl der zusammen entladenen Elemente proportional ergibt, so muß man von einem in dem Schließungsbogen befindlichen elektrischen Thermometer bei stufenweiser Vermehrung der Elemente Anzeigen erwarten, die etwas hinter den auf einander folgenden ganzen Zahlen zurückbleiben.

In den von Dove ¹⁾ mitgetheilten Versuchen tritt dieser Unterschied zwar nicht hervor, indem er bei vier Batterien für die Erwärmungen gerade die Zahlen 1, 2, 3 und 4 anführt. Die Versuche von Riefs ²⁾ dagegen zeigen sogar eine ziemlich bedeutende Abweichung, indem bei vier Flaschen die Zahlen statt von 1 bis 4 immer nur von 1 bis etwa 3, und bei drei Batterien statt von 1 bis 3 nur von 1 bis 2,5 wachsen. Ein bestimmtes Gesetz läßt sich über diese Zahlenreihe natürlich nicht aufstellen, indem dieselbe sehr von der Beschaffenheit der angewandten Batterien und der Zwischenverbindungen abhängen muß.

1) Diese Ann. Bd. 72, S. 408.

2) Diese Ann. Bd. 80, S. 351.

Die Richtigkeit der im Vorigen gemachten Annahme, dafs jede Verbindung je zweier Elemente als ein selbständiger Theil des Schliessungsbogens zu betrachten sey, ergibt sich übrigens noch insbesondere daraus, dafs nach den Beobachtungen beider Physiker die Erwärmung in diesen Zwischendrähften nahe ebenso stattfindet, wie im Hauptschliessungsbogen, und dafs durch die Einschaltung eines schlechten Leiters in eine der Zwischenverbindungen die Erwärmung irgend einer Stelle des Hauptbogens nahe ebenso vermindert wird, als wenn jener Leiter in den Hauptbogen selbst eingeschaltet wäre.

Dove scheint den Umstand, dafs bei vier Batterien, vier Verbindungsdrähte vorhanden sind, und in jedem derselben eine gröfsere Wärmeerregung beobachtet werden kann, als in dem einen Verbindungsdrahte einer einzelnen Batterie, anders gedeutet zu haben, als es oben geschehen ist. Nachdem er davon gesprochen hat, dafs er bei vier Batterien eine sechzehnmal so grofse Schlagweite gefunden habe, als bei Einer, dafs aber, wenn man gleichzeitig in zwei Verbindungsdrähften den Zusammenhang der Batterien unterbrach, die Summe beider Schlagweiten sich noch kleiner ergab, als die einer einzigen Unterbrechung in einem Draht, fährt er fort: ') »Während die Wärmeerregung bei einer combinirten Batterie in jedem der vier Verbindungsdrähte die vierfache ist, bezieht sich die sechzehnfache Schlagweite daher nur auf die Gesamtheit der die Schliessung als ein Ganzes vermittelnden Drähte.« Hierbei scheint die Ansicht zu Grunde zu liegen, dafs *in den vier Drähften zusammen die sechzehnfache Wärme erregt werde*. Noch deutlicher, obwohl ohne die bestimmten Zahlen, spricht sich diese Ansicht noch an einer anderen Stelle aus, wo davon die Rede ist, dafs sich durch die Entladung einer Cascadenbatterie um so gröfsere Drahtlängen schmelzen lassen, je mehr Elemente man bei der Entladung zusammengenommen hat. Es heifst nämlich da zum Schluss: 2)

1) Diese Ann. Bd. 72, S. 415.

2) A. a. O. S. 412.

»Da nun dieselbe Steigerung in den Zwischendrähten stattfindet, wenn die Zahl der combinirten Batterien allmählig vermehrt wird, so können bei vier Batterien vier Drahtlängen gleichzeitig geschmolzen werden, welche, jede einzeln, gröfser sind als die bei einer Batterie schmelzbare.«

Ganz abgesehen davon, ob Dove selbst bei diesen Aussprüchen jene Ansicht wirklich gehabt habe, oder nicht, so kann sie doch jedenfalls bei den Lesern seines Aufsatzes leicht entstehen, und da sie, wenn sie richtig wäre, der vorstehenden Theorie widersprechen würde, so glaube ich hier einige Worte darüber sagen zu müssen.

Die gesammte Wärmeerregung kann nicht gröfser seyn, als die bei der Entladung stattfindende Zunahme des Potentials, und diese ist, wie schon erwähnt, bei vier Batterien ungefähr viermal und nicht sechzehnmal so grofs, als bei Einer. Wenn man nun ein elektrisches Luftthermometer, dessen Draht eine grofse reducirte Länge hat, der Reihe nach in jedem der vier Verbindungsbogen einschaltet, so wird man allerdings jedesmal eine Wärmeerregung bemerken, welche sich unter günstigen Umständen der vierfachen von der, welche eine einzelne Batterie hervorbringen würde, wenigstens nähert. Dieses wird aber nicht mehr stattfinden, wenn man in allen vier Verbindungsbogen zugleich solche Thermometer einschaltet, indem dann die Gesamtwirkung, welche vorher zum grofsen Theile in dem einen Thermometer concentrirt war, sich über alle vier verbreitet. Dasselbe ergiebt sich auch unmittelbar aus der schon angeführten Beobachtung, dafs ein in Einer Verbindung eingeschalteter schlechter Leiter die Wärmeerregung auch in den anderen Verbindungen vermindert. Hiernach mufs nämlich bei vier gleichzeitig eingeschalteten Thermometern die Erwärmung in jedem einzelnen viel geringer seyn, als wenn dieses allein vorhanden wäre, indem die drei anderen durch ihren Leitungswiderstand die Wirkung des Stromes schwächen; und dasselbe wird natürlich auch bei vier zum Schmelzen eingeschalteten Drähten der Fall seyn.

Fassen wir nun das Ergebnifs aller bisher untersuch-

ten Fälle zusammen, so sind die meisten derselben allerdings zu complicirt, um eine ganz strenge Vergleichung mit der Theorie zuzulassen; so weit aber die Vergleichung möglich war, ist sie immer zu Gunsten des Hauptsatzes ausgefallen, und mir ist auch sonst keine experimentell feststehende Thatsache bekannt, welche gegen diesen Satz spräche. Ich glaube daher, daß man denselben, sofern er dessen neben seiner theoretischen Begründung überhaupt noch bedarf, auch durch die Erfahrung als bestätigt ansehen kann.

II. *Ueber das Krystallwasser, sein Verhältniß zur Constitution und Löslichkeit der Salze und sein Verhalten bei chemischen Zersetzungen;*
von Dr. P. Kremers.

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 4. Juni 1852.)

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, daß von den schwerlöslichen Salzen verhältnißmäßig nur wenige Krystallwasser enthalten und selbst dann nur eine geringe Anzahl von Atomen. Es ist ebenso entschieden, daß umgekehrt die leichtlöslichen Salze sich im Allgemeinen durch einen großen Reichthum an Krystallwasser auszeichnen. Wäre es noch nöthig, diese allgemein gehaltene Behauptung durch Zahlen zu bekräftigen, so reicht wohl die Bemerkung hin, daß von allen mit Krystallwasser versehenen Salzen, welche ich theils in dem Handbuche der Chemie von Gmelin, theils in den Lehrbüchern von Berzelius und Mitscherlich angeführt fand, daß von allen diesen Salzen nicht einmal der dritte Theil zu den schwerlöslichen zu rechnen ist. Bei dieser Vergleichung wurde schon jedes Salz, welches nur 30 Gewichttheile Wasser zur Auflösung bedarf, als schwerlöslich angesehen. Die Gesamtzahl der in Be-

tracht gezogenen Salze war etwa 150. Es zeigt sich dabei ferner, daß die Anzahl der Wasseratome, welche die 100 leichtlöslichen Salze als Krystallwasser gebunden enthalten, die der 50 schwerlöslichen nicht etwa bloß um das Doppelte, sondern sogar um das Vierfache übertrifft, so daß also bei einer gleichen Anzahl schwerlöslicher und leichtlöslicher Salze die ersteren nur etwa die Hälfte des Krystallwassers der letzteren zu binden vermögen, obgleich doch die sie constituirenden Elemente ganz dieselben sind. Man kann daher künstlich mit Hülfe einer gleichen Anzahl von Elementen ganz verschiedene Mengen Wasser in den festen Zustand überführen, je nachdem man dieselben so oder anders gruppirt; gleichwie man auch wieder durch entgegengesetzte Gruppierungen das schon consolidirte Wasser in den freien flüssigen Zustand zurückversetzen kann.

Es wirft sich hier unmittelbar die Frage auf: Wie verfährt die Natur in diesem Falle? Verfolgt sie bei den chemischen Zersetzungen einen bestimmten Zweck?

Von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus betrachtet, sind diese Fragen leicht zu beantworten. Da nämlich das Ziel aller normalen ¹⁾ chemischen Zersetzungen auf nassem Wege die Bildung der schwerlöslichsten Verbindungen ist, da ferner diese letztern nur wenig, meist gar kein Krystallwasser enthalten, so kann man von vornherein wohl behaupten, daß die bei diesen Zersetzungen in Betracht kommenden Salze im Allgemeinen die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, mehr und mehr verlieren und daß die Natur durch diese Zersetzungen nicht allein erzielt, bloß Festes von Flüssigem zu trennen, sondern daß sich hierbei überdies auch ein allgemeines Streben kund giebt, das Wasser so vollständig als nur immer möglich von den festen Theilen zu sondern.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, dieses

- 1) Entgegengesetzt den abnormen Zersetzungen, welche hauptsächlich durch eine höhere Temperatur bedingt werden. Eine solche abnorme Zersetzung findet z. B. statt, wenn schwefelsaure Baryterde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt wird.

eben aufgestellte Problem etwas näher zu beleuchten und die vielfach verschlungenen Wege, auf welchen die Natur zur Lösung desselben gelangt, wenigstens theilweise zu verfolgen.

Damit dieser Zweck so viel als möglich erreicht, damit jeder Fehlschluss, auf einer ungenügenden Zahl positiver Beobachtungen basirend, vermieden werde, habe ich sämtliche bisher bekannte einfache neutrale Salze, in welchen das Radical ein einfaches Atom ist ¹⁾, für deren Löslichkeit und Wassergehalt ich zuverlässige Angaben fand, tabellarisch zusammengestellt. In dieser Zusammenstellung wurden indess alle die Salze übergangen, in welchen sich Säuren des Phosphors oder Arseniks finden, weil diese weniger geeignet sind, eine Thatsache festzustellen, als man vielmehr aus einer neuen Erfahrung einigen Aufschluss über ihre räthselhafte Natur erhalten kann.

Der rationellste Weg ist nun wohl der, vorerst die Frage zu entscheiden, wie sich das Krystallwasser der verschiedenen Salze zu ihrer atomistischen Constitution und Auflöslichkeit verhält. Ist diese Frage genügend beantwortet, so kann man schon im Voraus schliessen, wie sich die Beantwortung der zweiten Frage, über das Verhalten des Krystallwassers bei chemischen Zersetzungen, gestalten wird.

Ich beginne daher mit dem Krystallwasser überhaupt.

Es bedarf hier wohl kaum der näheren Erörterung, dass die Menge des Krystallwassers der Salze etwas sehr Relatives ist und theilweise durch die Temperatur bedingt wird, bei welcher ein Salz aus seiner Lösung heraustritt. Ich brauche nur auf die leichtlöslichen schwefelsauren Salze überhaupt, sowie namentlich auf das schwefelsaure Manganoxydul hinzudeuten, welches letztere man nicht blofs mit einem und sieben Atomen Krystallwasser dargestellt hat, sondern überdies noch mit allen Zwischenstufen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen sehr viele andere Salze, nur mit dem Unterschiede, dass die Temperaturintervalle,

1) Monoxydische Salze nach der Sauerstoffsäuretheorie.

welche diese Metamorphose erheischt, meist viel bedeutender sind, so dafs sie bisweilen über die Gränzen hinausgehen, innerhalb welcher wir zu experimentiren pflegen. So konnte man lange Zeit das Chlornatrium nur wasserfrei, später zeigte es sich, dafs es bei einer Temperatur von -10° ') mit 4 Atomen Krystallwasser verbunden anschiefst. Der Gyps krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Atomen Wasser; man kann indefs, wie Johnston ²⁾ zeigte, durch eine dem Drucke von zwei Atmosphären entsprechende Temperatur es erreichen, dafs er nur noch mit dem vierten Theil dieses Wassers krystallisirt. Charakteristisch ist in dieser Hinsicht auch das Verhalten des schwefelsauren und kohlensauren Natrons.

Dafs der Krystallwassergehalt der Salze um so mehr abnimmt, je höher die Temperatur ist, bei welcher sie sich bilden, ist nach den vorhandenen Thatsachen wohl nicht in Abrede zu stellen. Die 26 Salze ³⁾, welche als zu dieser Beweisführung tauglich aufgefunden werden konnten, zeigen dies ohne Unterschied. Was allein diesem zu widersprechen scheint, ist eine Bemerkung von Berzelius, wonach das bei 7° anschiefsende schwefelsaure Natron nur 8 Atome Wasser enthält, wogegen das gewöhnliche bei 15° anschiefsende Salz das zehnfach gewässerte ist. Es möchte indefs gerade dieser Fall weniger geeignet seyn, als Einwurf gegen obige Behauptung zu dienen, da namentlich die Versuche von Loewel ⁴⁾ gezeigt haben, wie leicht man hier in das Gebiet ganz anderer Salze hinübertritt. Sieht man daher von diesem ganz isolirt stehenden Falle ab, so verliert jedes aufgelöste Salz mit steigender

1) Die Temperaturangaben beziehen sich stets auf die Centesimalscale.

2) Die Belege, für welche ich keine näheren Angaben verzeichnet habe, sind den drei oben erwähnten Werken entlehnt.

3) $\text{Na}(\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{BrO}_6 + \text{JO}_6 + \text{VVO}_4) + \text{BaS}_2\text{O}_6$
 $+ \text{Sr}(\text{NO}_6 + \text{JO}_6) + \text{Ca}(\text{SO}_4 + \text{CO}_3) + \text{Mg}(\text{SO}_4 + \text{CO}_3) + \text{YCO}_3$
 $+ \text{ThSO}_4 + \text{CeSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Zn}(\text{SO}_4 + \text{SeO}_4) + \text{FeSO}_4$
 $+ \text{Ni}(\text{SO}_4 + \text{SO}_3) + \text{CoSO}_4 + \text{CuNO}_6$

4) *Ann. de chim. et de phys.* XXIX. 62.

Temperatur mehr und mehr die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden.

An dieses Factum lassen sich verschiedene Fragen anreihen:

1. Ist bei ein und demselben Salze dieser Verlust proportional der Temperaturzunahme, oder ist er beschleunigt oder retardirt?

2. Ist bei verschiedenen Salzen dieser Verlust für eine gleiche Temperaturerhöhung derselbe?

3. Ist für verschiedene Salze die Lage des Nullpunktes, d. h. der Gränze, über welcher ein Salz wasserfrei und unter welcher es wasserhaltig krystallisirt, ebenfalls verschieden und wodurch wird dieselbe bedingt?

Was die erste dieser drei Fragen betrifft, so besitzen wir einige Thatsachen, welche in diesem Punkte entscheiden können.

Das jodsaure Natron krystallisirt nach Millon bei 0° mit 16 Atomen Wasser. Bei einer Temperatur, welche unter 5° liegt, krystallisirt dasselbe Salz nach Rammelsberg mit 10, bei einer 5° übersteigenden Temperatur krystallisirt es nach demselben Beobachter mit 2 Atomen Wasser. Diese beiden letzten Wasseratome hält es indess sehr innig gebunden, so dafs es nach Millon erst bei etwa 70° wasserfrei krystallisirt. — Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt nach Berzelius bei 0° mit 12 Atomen Wasser, nach Haidinger und Mitscherlich unter 15° mit 7 und zwischen 25 und 30° mit 6 Atomen Wasser. — Das schwefelsaure Manganoxydul krystallisirt nach Mitscherlich bei 5° mit 7, bei 25 bis 30° mit 4 Atomen Wasser, wogegen dasselbe Salz nach Kühn aus einer kochenden und überdies mit Schwefelsäure versetzten Lösung noch mit 1 Atom Wasser anschiefst.

Eine Vergleichung der erwähnten Thatsachen zeigt unverkennbar, dafs ein aufgelöstes Salz seine Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, nicht in gleichem Maafse verliert, wie die Temperatur zunimmt, sondern dafs für gleiche Temperaturabstände dieser Verlust um so weniger bemerkbar

ist, je mehr sich die Temperatur dem eben erwähnten Nullpunkt nähert. Es kann dieser Umstand nicht anders als natürlich erscheinen, nachdem auch für trockne Salze durch zahlreiche Versuche bewiesen wurde, daß auch sie die einzelnen Atome ihres Krystallwassers mit ungleicher Kraft zurückhalten. Das eine ist nur die Analogie des anderen, wobei nur die Medien, innerhalb welcher die Prozesse vor sich gehen, verschieden sind.

Diesem Verhalten zufolge ist es nicht gleichgültig, welche Salze man für die Beantwortung der zweiten Frage wählt. Da indess schon eine Vergleichung des jodsauren Natrons mit den eben erwähnten Vitriolen ein verneinendes Resultat giebt, so wende ich mich sogleich zur dritten Frage.

Daß der Nullpunkt für alle Salze nicht bei derselben Temperatur liegt, ist schon aus dem Vorangehenden ersichtlich. Es fragt sich nur noch, ob seine Lage durch irgend eine Gesetzmäßigkeit geregelt wird. Eine solche wird sich unstreitig da am ehesten zeigen, wo ganz ähnliche Salze in Betracht kommen. Die Aehnlichkeit kann wieder eine doppelte seyn, indem einmal eine Gruppe von Salzen betrachtet wird, wo bei gleichbleibendem Radical der Salzbildner nach und nach durch andere ganz ähnliche ersetzt wird, das anderemal, wo umgekehrt bei gleichbleibendem Salzbildner an die Stelle des Radicals andere ähnliche treten.

Die drei ganz ähnlichen Salze, Chlor-, Brom- und Jodnatrium, krystallisiren je nach der Temperatur mit oder ohne Krystallwasser. Beim Chlornatrium liegt der Nullpunkt zwischen -10 und -5° , beim Bromnatrium nach Mitscherlich zwischen 30 und 35° , beim Jodnatrium endlich nach demselben Beobachter zwischen 40 und 50° . Er erhöht sich hier also bei gleichbleibendem Radical in gleichem Sinne, wie die Atomgewichte der ungleichen Salzbildner wachsen, oder mit anderen Worten, je mehr die Masse des Salzbildners ¹⁾ überwiegt, um so stärker

1) d. h. der procentische Gehalt.

wird auch das Wasser zurückgehalten. Bisher kennt man noch kein gewässertes Fluornatrium. Wenn die große Ähnlichkeit dieses Salzes mit den drei vorher erwähnten erlaubt, die obigen Schlüsse auch auf dieses Salz auszu-dehnen, so wird man, da das Atomgewicht des Fluors noch unter dem des Chlors liegt, ein gewässertes Fluornatrium nur bei einer Temperatur erhalten, welche unter -10° liegt. — Ein dem eben erwähnten ganz ähnliches Verhalten zeigen auch das chlorsaure, bromsaure und jodsaure Natron. Bei dem ersten hat man bisher den Nullpunkt noch nicht aufgefunden, indem es bei jeder Temperatur wasserfrei sich ausschied; bei dem zweiten liegt er nach Löwig zwischen 0 und 5° , bei dem dritten endlich liegt er bedeutend höher, nämlich nach Millon bei etwa 70° ¹⁾. Der Nullpunkt des chlorsauren Natrons würde demnach noch weit unter dem des Chlornatriums liegen, und wollte man der ähnlichen Zusammensetzung wegen auch das salpetersaure Natron hier anreihen, so würde dessen Nullpunkt noch niedriger liegen. Bekanntlich ist es auch noch nicht gelungen, ein gewässertes salpetersaures Natron darzustellen. — Die salpetersaure Strontianerde hat ihren Nullpunkt bei etwa 10° , wogegen die jodsaure Strontianerde, welche bei derselben Temperatur mit 6 Atomen Krystallwasser anschießt, ihn noch nicht bei einer Temperatur von 100° erreicht, indem sie nach Rammelsberg selbst heifs gefällt noch 1 Atom zurückhält. — Nach demselben Beobachter krystallisiren bromsaure und jodsaure Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Atom Wasser. Auch die chlorsaure Baryterde enthält nach Chenevix noch 1 Atom Wasser, wogegen man die salpetersaure Baryterde nur wasserfrei kennt. — Das chlorsaure, bromsaure und unterschwefelsaure Bleioxyd kennt man nur mit Krystallwasser, wogegen das salpetersaure Bleioxyd bisher stets wasserfrei krystallisirte. — In gleicher Weise ist auch das

1) Bemerkenswerth ist hierbei, daß durch die neu eingetretenen 6 Atome Sauerstoff die Temperaturintervalle bedeutend größer sind, als die entsprechenden bei den drei vorher erwähnten Salzen.

einziges wasserhaltige Silbersalz, welches ich auffand, das unterschwefelsaure Silberoxyd.

Bisher wurden immer nur solche Fälle betrachtet, wo bei gleichbleibendem Radical der Salzbildner sich ändert. Im Folgenden mögen einige der Fälle hervorgehoben werden, wo umgekehrt bei gleichbleibendem Salzbildner das Radical durch andere ähnliche ersetzt wird.

Das schwefelsaure Kali kennt man nur wasserfrei, wogegen das schwefelsaure Natron nach Mitscherlich erst bei einer Temperatur von ungefähr 40° wasserfrei krystallisirt. Bei gleichbleibendem Salzbildner erniedrigt sich also hier der Nullpunkt, wenn umgekehrt die Atomgewichte der ungleichen Radicale wachsen, oder mit andern Worten, je mehr die Masse des Radicals überwiegt, mit desto geringerer Kraft wird auch das Wasser zurückgehalten. — In der Gruppe der alkalischen Erden kennt man die schwefelsaure Baryterde und schwefelsaure Strontianerde nur wasserfrei, wogegen die schwefelsauren Salze der Kalkerde und Magnesia, deren Atomgewichte bedeutend niedriger sind, als die der ersteren, nur im wasserhaltigen Zustande bekannt sind. Wo der Nullpunkt der beiden zuletzt erwähnten Salze liegt, konnte bisher noch nicht ermittelt werden. — Was endlich die schwefelsauren Salze der eigentlichen Metalle betrifft, so liegt der Nullpunkt für die Salze von Blei und Silber, welche beide sich durch ein sehr hohes Atomgewicht auszeichnen, unter der gewöhnlichen Temperatur, wogegen er bei vielen anderen schwefelsauren Salzen z. B. denen von Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Cadmium, welche sämmtlich ein verhältnißmäßig niedriges Atomgewicht haben, weit über derselben liegt. — Was von den schwefelsauren Salzen behauptet wurde, gilt natürlich in gleichem Maasse von den ihnen isomorphen Salzen, den selensauren und chromsauren. — Die salpetersaure Baryterde kennt man nur wasserfrei, die salpetersaure Strontianerde hat ihren Nullpunkt bei ungefähr 10° , die salpetersaure Kalkerde und Magnesia kennt man nur im gewässerten Zustande. —

In gleicher Weise kennt man unter den salpetersauren Salzen der eigentlichen Metalle das salpetersaure Bleioxyd und Silberoxyd nur im wasserfreien Zustande, wogegen die salpetersauren Salze der schon eben erwähnten Metallreihe nur mit Krystallwasser anschiefen. — Bei den kohlelsauren Salzen der alkalischen Erden zeigt sich etwas ganz Aehnliches, in sofern sich aus einer Lösung in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser nur die kohlelsaure Magnesia als gewässertes Salz abscheidet ¹⁾. — Unter den Chlormetallen sind namentlich die der drei Alkalien bemerkenswerth. Das Chlorkalium kennt man bisher nur wasserfrei, das Chlornatrium hat seinen Nullpunkt zwischen -10 und -5° , wogegen das Chlorlithium denselben bei einer bisher zwar noch nicht bestimmten, doch sicher viel höheren Temperatur hat. Ebenso kennt man die Verbindungen von Chlor mit Quecksilber, Blei und Silber nur wasserfrei, wogegen die mit jedem Gliede der obigen Metallreihe nur als gewässerte Salze bekannt sind. — Ganz dasselbe gilt auch für die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen; wobei ich indeß bemerken muß, daß ich für Brom- und Jodlithium, ferner für Bromzink und Jodkobalt keine Angaben fand, und daß im Uebrigen nur eine Angabe von Berzelius, wonach das Jodzink wasserfrei krystallisirt, dem Obigen widerspricht, was allerdings hier sehr isolirt steht. — Die chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salze bieten im Allgemeinen viele Aehnlichkeit dar. Das chlorsaure Kali und Natron kennt man bisher nur wasserfrei, wogegen das chlorsaure Lithion beim Verdunsten seiner Lösung nach Wächter 1 Atom zurückhält. Das bromsaure Kali kennt man nur wasserfrei, wogegen das bromsaure Natron seinen Nullpunkt nach Löwig zwischen 0 und 5° hat. Das jodsaure Kali krystallisirt wasserfrei, wogegen das jodsaure Natron mit Krystallwasser anschiefert. — Schwefligsaure Baryterde kennt man nur wasserfrei, wogegen schwefligsaure Kalkerde und Magnesia nur im ge-

1) Ich abstrahire hier von der gewässerten kohlelsauren Kalkerde, welche nur aus einem ziemlich verwickelten Prozesse resultirt.

wässerten Zustande bekannt sind. — Ganz dasselbe Verhältniß stellt sich heraus zwischen den schwefligsauren Salzen des Bleis und Silbers einerseits und der schon mehrmals erwähnten Metalle andererseits.

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, wie bei einer nicht unbedeutenden Anzahl von Salzen sich ein ursachlicher Zusammenhang herausstellt zwischen der Lage ihres Nullpunktes und ihrer atomistischen Constitution. Es ergab sich, daß in jedem dieser Salze zwei Körper von geradezu entgegengesetzter Natur um die Lage dieses Nullpunktes streiten. Der eine, der Salzbildner, sucht ihn zu erhöhen, der andere, das Radical, sucht ihn zu erniedrigen. Es ergab sich ferner, daß beide durch die Masse wirken, mit welcher sie in die Verbindung eingehen.

Wenn man nun für eine, innerhalb bestimmter Grenzen liegende Temperatur, etwa, was hier am leichtesten durchzuführen ist, für die, bei welcher die meisten Salze dargestellt werden, wenn man für eine solche Temperatur die verschiedenen Salze scheidet in solche, welche wasserfrei und in solche, welche mit Krystallwasser anschiefen, so werden, dem Vorhergehenden zufolge, auf der einen Seite sich vorzugsweise die Salze gruppieren, in denen das Radical, auf der anderen Seite dagegen diejenigen, in denen der Salzbildner an Masse überwiegt. Daher denn auch die so unverhältnißmäßig große Zahl wasserfreier Quecksilber-, Blei- und Silbersalze. Unter 7 Quecksilbersalzen, für welche ich überhaupt sichere Angaben fand ¹⁾, waren 5 wasserfreie, unter 22 Bleisalzen ²⁾ waren sogar 18 wasserfreie und unter 17 Silbersalzen endlich ³⁾ waren nicht weniger als 16 wasserfreie. Da die Anzahl der hier erwähnten Salze, wenigstens die der beiden letzten Radicale,

1) $\text{Hg}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{BrO}_6^* + \text{JO}_6 + \text{S} + \text{SnO}_3^*)$.

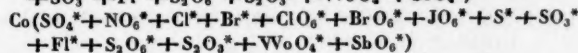
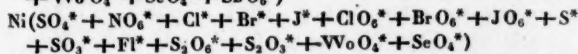
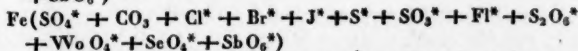
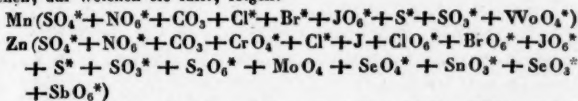
2) $\text{Pb}(\text{SO}_3 + \text{NO}_6 + \text{CO}_3 + \text{CrO}_4 + \text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{ClO}_6^* + \text{BrO}_6^* + \text{JO}_6 + \text{S} + \text{SO}_3 + \text{Fl} + \text{S}_2\text{O}_6^* + \text{S}_2\text{O}_3 + \text{VVO}_4 + \text{MoO}_4 + \text{SeO}_4 + \text{SnO}_3 + \text{SeO}_3 + \text{SbO}_6^* + \text{ClO}_4)$.

3) $\text{Ag}(\text{SO}_4 + \text{NO}_6 + \text{CO}_3 + \text{CrO}_4 + \text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{ClO}_6 + \text{BrO}_6 + \text{JO}_6 + \text{S} + \text{SO}_3 + \text{BO}_4 + \text{S}_2\text{O}_6^* + \text{SeO}_3 + \text{JO}_6 + \text{ClO}_4)$.

cale, nicht unbedeutend ist, so mag es wohl erlaubt seyn, einmal der leichteren Uebersicht wegen, dann aber auch um darauf hinzuweisen, wie mit dem wachsenden Atomgewicht der Radicale die Anzahl der wasserfreien Salze zunimmt, hier von dem procentischen Gehalt an wasserfreien Salzen zu reden. Derselbe verhält sich nämlich in der oben angegebenen Reihenfolge wie 71:82:94. In gleichem Sinne steigen bekanntlich auch die Atomgewichte der entsprechenden Radicale.

Betrachtet man im Gegensatz zu diesen Salzen andere, deren Radicale gleichfalls zu den sogenannten eigentlichen Metallen gehören, von den drei eben erwähnten indess sich durch ein bedeutend niedrigeres Atomgewicht unterscheiden, ich meine nämlich die Salze, welche das Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium bildet, so bleibt der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen bei allen diesen weit hinter dem der Quecksilbersalze zurück. Den größten Werth erlangt er in den Salzen des Cadmiums, wie denn auch unter den Atomgewichten der erwähnten Metalle das des Cadmiums sich am meisten dem des Quecksilbers nähert; doch beträgt er selbst hier nicht mehr als 18 Proc. Bei den Salzen der 6 übrigen Radicale schwankt also der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen innerhalb dieser engen Gränzen von 0 bis 18, wie denn auch die Atomgewichte der Radicale selbst sich nur um Weniges unterscheiden¹⁾.

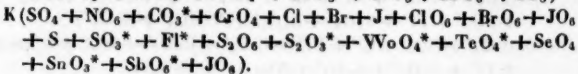
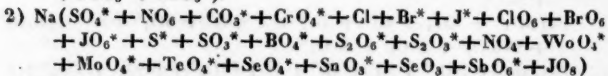
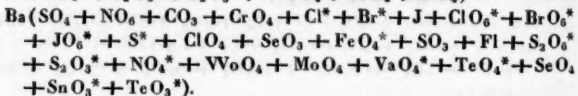
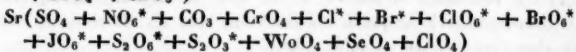
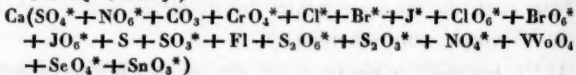
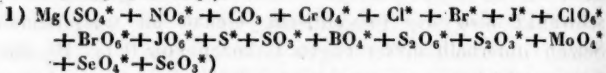
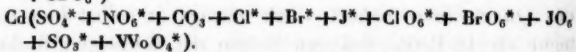
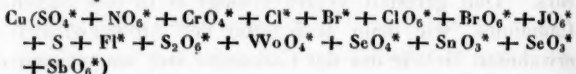
- 1) Um beurtheilen zu können, in wie weit die obige Behauptung auf Allgemeingültigkeit Anspruch machen kann, lasse ich die einzelnen Thatsachen, auf welchen sie fußt, folgen:



Geht man von hier auf die Metalle der alkalischen Erden über, so ist es wohl etwas mehr als reiner Zufall, daß auch hier der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen in demselben Sinne wächst wie die Atomgewichte der einzelnen Metalle zunehmen und daß überdies bei den Salzen des Baryums dieser Gehalt noch weit unter dem der Quecksilbersalze liegt. Unter den mir bekannt gewordenen Salzen des Magniums fand ich 6, unter denen des Calciums 21, unter denen des Strontiums 43 und unter denen des Bariums 46 Proc. wasserfreie ¹).

Ganz dasselbe zeigt sich auch in der Reihe der alkalischen Salze, indem unter den Natriumsalzen nur 29, unter den Kaliumsalzen dagegen nicht weniger als 62 Proc. wasserfreie auftreten, welche letztere Zahl indess immer noch hinter der der Quecksilbersalze zurückbleibt ²).

Es ist höchst auffallend, daß das Kalium eine so geringe Menge gewässerter Salze bildet; seine Fähigkeit, das



Krystallwasser zu verdrängen, ist so groß, daß es sogar mit der Unterschweifelsäure ein wasserfreies Salz bildet, was doch kein anderes mir bekanntes Radical, ja nicht einmal das Silber vermag.

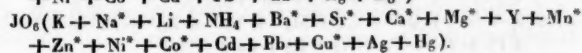
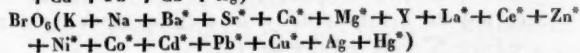
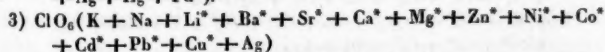
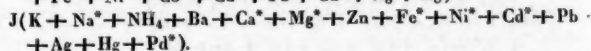
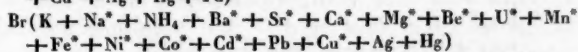
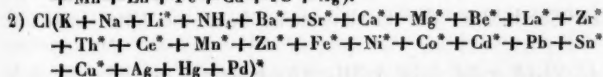
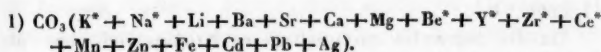
Etwas ganz Aehnliches wird sich nun auch zeigen, wenn man statt wie oben die Gruppen der Radicale, so auch jetzt die der Salzbildner betrachtet.

Die Kohlensäure hat ein sehr niedriges Atomgewicht. Hiermit übereinstimmend fand ich unter 17 kohlensauren Salzen 11 wasserfreie ¹⁾ oder 65 Proc.

Die Atomgewichte der Salzbildner Chlor, Brom und Jod sind bedeutend höher als das der Kohlensäure. Unter 25 Chlormetallen fand ich 6 wasserfreie; unter 18 Brommetallen 5, unter 14 Jodmetallen 7 wasserfreie oder 24, 28, 50 Proc., welche Zahlen sämmtlich unter der für die kohlensauren Salze angegebenen liegen ²⁾.

Die Atomgewichte der Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure sind ebenfalls bedeutend höher als das der Kohlensäure. Unter 14 chlorsauren Salzen fand ich 3 wasserfreie, unter 17 bromsauren 4 und unter 18 jodsauren 8 wasserfreie, oder 21, 24, 44 Proc., welche Zahlen ebenfalls bedeutend hinter 65 zurückbleiben ³⁾.

Zwischen den kohlensauren Salzen einerseits und den Salzen dieser beiden letzten Gruppen andererseits ist also



der oben angedeutete Zusammenhang nicht zu verkennen; allein um so auffallender muß es seyn, daß innerhalb dieser beiden Gruppen selbst sich nicht nur nicht etwas Aehnliches sondern geradezu das Entgegengesetzte zeigt, ein Umstand, welcher nicht zu übersehen ist, auf den ich indess nur beiläufig hindeute. Von anderen Salzen erwähne ich noch folgende: Unter 27 schwefelsauren Salzen fand ich 6 wasserfreie oder 22 Proc.; unter 17 salpetersauren 6 wasserfreie oder 35 Proc.; unter 15 schwefligsauren 4 wasserfreie oder 27 Proc.; und endlich unter 15 unterschwefelsauren Salzen nur 1 wasserfreies ¹⁾ oder 7 Proc.

Die einzelnen Salzbildner haben hier stets ein höheres Atomgewicht als der der kohlensauren Salze; dem entsprechend bleibt auch der Gehalt an wasserfreien Salzen weit hinter dem der kohlensauren Salze zurück. Am auffallendsten tritt dies hervor bei den unterschwefelsauren Salzen; ein Umstand, welcher leicht erklärlich ist, wenn man erwägt, daß die Unterschwefelsäure ein so hohes Atomgewicht hat. Vermag dieselbe doch sogar noch im Silbersalze zwei Atome Wasser zurückzuhalten, in welcher Eigenschaft keine andere Säure ihr gleichkommt. — Eine Anomalie kann ich hier nicht unerwähnt lassen, nämlich die, welche die Schwefelmetalle zeigen. Unter 17 Schwefelmetallen fand ich nämlich nur 7 wasserfreie ²⁾ oder 41 Proc.

Da der Schwefel ein niedrigeres Atomgewicht hat, als der Salzbildner der kohlensauren Salze, so hätte man hier

- 1) $\text{SO}_4(\text{K} + \text{Na}^* + \text{Li}^* + \text{NH}_4 + \text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Be}^* + \text{Y}^* + \text{La}^* + \text{D}^* + \text{Zr}^* + \text{Th}^* + \text{Ce}^* + \text{U}^* + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Sn}^* + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Pd}^*)$
- $\text{NO}_6(\text{K} + \text{Na} + \text{NH}_4^* + \text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{La}^* + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Pd}^*)$
- $\text{SO}_3(\text{K}^* + \text{Na}^* + \text{NH}_4^* + \text{Ba} + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Y} + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Ag})$
- $\text{S}_2\text{O}_6(\text{K} + \text{Na}^* + \text{NH}_4^* + \text{Ba}^* + \text{Sr}^* + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Ce}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Pb}^* + \text{Cu}^* + \text{Ag}^*)$
- 2) $\text{S}(\text{K} + \text{Na}^* + \text{Ba}^* + \text{Ca} + \text{Mg}^* + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Pb} + \text{Sn}^* + \text{Cu} + \text{Ag} + \text{Hg} + \text{Pd} + \text{R}^*)$

allerdings eine gröfsere Zahl erwartet. Ueberhaupt ist nicht zu verkennen, dafs auf diesem Wege die Abhängigkeit des Nullpunktes von der atomistischen Constitution der Salze weniger verfolgt werden kann, als auf dem kurz vorher angedeuteten. — Ich unterlasse es, hier auf eine nähere Erörterung der sogenannten metallsauren Salze einzugehen, indem von diesen bisher nur wenige genauer bekannt sind.

Nach diesen Bemerkungen über das Krystallwasser im Allgemeinen gehe ich zur Beantwortung der ersten Hauptfrage über: Wie verhält sich der Krystallwassergehalt der Salze zu ihrer Auflöslichkeit? Ist die Kraft, welche die Wasseratome zwischen die einzelnen Salzatome im festen Zustande ablagert, dieselbe, wie die, welche die Salzatome selbst zu verflüssigen strebt? Ist sie in beiden Fällen die gegenseitige Anziehung?

Der Beantwortung dieser Fragen stellen sich insofern Schwierigkeiten entgegen, als es nicht möglich ist, sie bei ein und demselben Salze zu diskutieren. So besitzen wir allerdings Angaben von Brandes, nach welchen das wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul sich in 1,78 Theilen seines Gewichts Wasser bei $6^{\circ},25$ auflöst, wogegen nach demselben Beobachter das vierfach gewässerte Salz bei derselben Temperatur nur 0,883 Gewichtstheile Wasser zur Lösung bedarf. Es ist dies indess im Grunde genommen beides ein und dieselbe Angabe, denn bringt man ein wasserfreies Salz, welches Krystallwasser zu binden vermag, mit Wasser in Berührung, so verbindet es sich zuerst mit seinem Krystallwasser und erst dann tritt die eigentliche Auflösung ein. Bringt man daher in diesem speciellen Falle die 4 Atome Krystallwasser als lösendes Wasser in Rechnung, so kann man aus einer Angabe die andere berechnen. Vergleichbare Angaben besitzen wir auch für wasserfreie und gewässerte schwefelsaure Magnesia, sowie für wasserfreies und gewässertes Chlorbarium; auch sie führen zu ganz demselben Schlusse. Eine Vergleichung der Auflöslichkeit der Salze mit ihrem Gehalt

an Krystallwasser kann also nur bei Salzen ähnlicher Constitution angestellt werden.

Es mögen daher mehrere Thatsachen folgen, welche in diesem Punkte entscheiden können. Im Voraus muß ich indess bemerken, daß ich hier, wie auch früher, immer nur von bestimmten Gruppen reden werde. Diese Gruppen können natürlich hier nicht so vollständig seyn, als früher bei der Betrachtung des bloßen Wassergehaltes, weil hier noch ein zweites Moment, die Löslichkeit, mit in Betracht kommt. Was indess an Thatsachen vorhanden war, wurde soviel als möglich benutzt.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt wasserfrei, wegen die schwefelsauren Salze der beiden andern Alkalien, Natron und Lithion, bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallwasser anschiefen. Das schwefelsaure Kali löst sich nach Gay-Lussac bei 15° in 9,12 Gewichtstheilen Wasser, das wasserfreie schwefelsaure Natron löst sich nach Poggendorff bei 13°,3 in 8,52 und das wasserfreie schwefelsaure Lithion endlich bei 18° schon in 2,89 Gewichtstheilen Wasser ¹⁾. — Die schwefelsaure Magnesia, die schwefelsaure Kalkerde, die schwefelsaure Strontianerde und Baryterde unterscheiden sich sehr bedeutend in ihrer Löslichkeit. Wie hier die Löslichkeit abnimmt vermindert sich bekanntlich auch der Wassergehalt. Die Differenzen der Löslichkeit sind hier zu bedeutend, als daß es noch nöthig wäre, die Löslichkeit der beiden ersterwähnten Salze im wasserfreien Zustande zu berechnen. — Das schwefelsaure Silberoxyd und Bleioxyd unterscheiden sich, was Löslichkeit betrifft, bedeutend von den Verbindungen der Schwefelsäure mit Mangan, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel Kupfer und Cadmium; sie sind indess auch von den erwähnten Salzen die einzigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei krystallisiren. Ich beschränke mich hier darauf, von den erwähnten gewässerten Salzen nur die Löslichkeit des schwerlöslichsten derselben im wasser-

1) Letzteres wurde berechnet aus der Löslichkeit, welche Berzelius für das gewässerte Salz angiebt.

freien Zustande anzugeben. Das siebenfach gewässerte schwefelsaure Kobaltoxydul löst sich nach Persoz bei 10° in 24 Gewichtstheilen Wasser. Hieraus berechnet, löst sich das wasserfreie Salz in 44,33 Gewichtstheilen Wasser. Die Löslichkeit ist also immer noch bedeutend gröfser als die des schwefelsauren Silberoxyds. — Unter den salpetersauren Salzen der alkalischen Erden ist die salpetersaure Baryterde am wenigsten löslich, ihr folgt die salpetersaure Strontianerde und dann erst folgen die salpetersaure Kalkerde und Magnesia. Die salpetersaure Baryterde krystallisirt bekanntlich nur wasserfrei, die salpetersaure Strontianerde verbindet sich nur bei einer niedrigen Temperatur mit Krystallwasser, wogegen die beiden letzterwähnten Salze bei jeder bekannten Temperatur mit Krystallwasser anschiefen. Auch hier, wie im Folgenden überhaupt, sind die Differenzen in der Löslichkeit so bedeutend, dafs eine Reduction für die gewässerten Salze wohl überflüssig ist. — Kohlensaures Kali und Natron unterscheiden sich nur wenig durch ihre Löslichkeit, wogegen die Verbindung des ihnen sonst so ähnlichen Lithions mit Kohlensäure nach Mitscherlich sich erst in 100 Theilen kalten Wassers löst. Die beiden ersteren krystallisiren mit Wasser, wogegen das letztere nur wasserfrei anschiefst. — Ich erinnere hier ebenfalls an die grofse Menge kohlensaurer Verbindungen, welche zugleich wasserfrei und schwerlöslich sind. — Das Chlorbarium krystallisirt mit 2 Atomen, das Chlorstrontium, das Chlorcalcium, das Chlormagnium krystallisiren mit 6 Atomen Wasser. Das Chlorbarium löst sich in 2,3, das Chlorstrontium schon in 0,75, die beiden übrigen Chlormetalle in noch weniger Wasser. — Das Chlorblei und Chlorsilber unterscheiden sich von der Gruppe der leichtlöslichen Chlormetalle dadurch, dafs sie wasserfrei krystallisiren. Dasselbe gilt auch für die Brom- und Jodmetalle, jedoch mit Berücksichtigung des schon früher (S. 383) Bemerkten. — Unter den chloresenen, bromsauren und jodsauren Salzen der alkalischen Erden sind die Barytsalze immer die schwerlöslichsten. Dieselben ent-

halten auch stets die geringste Menge Krystallwasser. Der krystallisirte chloresaurer Baryt löst sich nach Chenevix in 4 Theilen kalten Wassers, für die Löslichkeit der übrigen chloresaurer Erden konnte ich keine bestimmte Angaben finden, sondern immer nur die Angaben leichtlöslich oder zerfließlich. — Bei den bromsauren alkalischen Erden sind die Angaben indess schon genauer, auch ist die Löslichkeit der einzelnen Salze viel verschiedener. Die krystallisirte bromsaure Baryterde löst sich nach Rammelsberg in 130 Theilen kalten Wassers, die bromsaure Strontianerde löst sich nach demselben Beobachter schon in 3, die bromsaure Kalkerde und Talkerde lösen sich schon in weniger als 1,5 Theilen kalten Wassers. In gleicher Weise, wie hier die Löslichkeit zunimmt, steigert sich auch der procentische Wassergehalt, indem die bromsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde mit 1 Atom, die bromsaure Magnesia nach Berzelius mit 6 Atomen Wasser krystallisiren. — Bei den jodsauren Salzen ist die Differenz in der Löslichkeit noch größer. Die jodsaure Baryterde krystallisirt mit 1 Atom Wasser und löst sich erst in 1746 Gewichtstheilen Wasser, die jodsaure Strontianerde krystallisirt bei derselben Temperatur mit 6 Atomen Wasser und löst sich schon in 342 Theilen Wassers von derselben Temperatur. Keines der übrigen jodsauren Salze erreicht an Schwerlöslichkeit die jodsaure Strontianerde. Ich muß indess hier bemerken, daß, wenn dieselben zwar auch mehr Krystallwasser enthalten als die jodsaure Baryterde, sie doch auffallender Weise, wenigstens nach den bisherigen Thatsachen, beide weniger Krystallwasser enthalten, als die jodsaure Strontianerde. — Die schwefligsaure Magnesia krystallisirt mit 6 Atomen Wasser und löst sich nach Fourcroy und Vauquelin schon in 20 Gewichtstheilen kalten Wassers, die schwefligsaure Kalkerde krystallisirt nach Berzelius mit 2 Atomen Wasser und ist erst in 800 Gewichtstheilen Wasser löslich. Die schwefligsaure Baryterde krystallisirt nach Berzelius wasserfrei und wird als unlöslich angegeben. —

Das unterschwefelsaure Kali krystallisirt wasserfrei und löst sich nach Berzelius in 16,5 Theilen Wasser von 16° , das unterschwefelsaure Natron krystallisirt mit 2 Atomen Wasser und löst sich bei derselben Temperatur nach Heeren schon in 2,1 Theilen. — Die unterschwefelsaure Baryterde krystallisirt mit 2 Atomen Wasser und löst sich nach Heeren bei 18° in 4,04 Theilen Wasser. Die unterschwefelsaure Strontianerde krystallisirt nach Heeren mit 4 Atomen Wasser und löst sich nach demselben bei 16° in 4,5 Theilen Wasser. Das obige Verhältniß, wenn auch hier nicht hervortretend, zeigt sich um so deutlicher, wenn man noch die unterschwefelsaure Kalkerde und Magnesia vergleicht. Erstere krystallisirt mit 4 Atomen Wasser und löst sich nach Heeren bei 19° in 2,46 Theilen Wasser, letztere krystallisirt mit 6 Atomen Wasser und löst sich nach demselben Beobachter bei 13° schon in 0,85 Gewichtstheilen. — Auch die unterschwefligsauren Salze der alkalischen Erden zeigen ganz dasselbe Verhalten, wenigstens soviel man aus den bisherigen Angaben schliessen kann. — Die übrigen Data sind bisher noch so unbestimmt, daß sie hier nicht weiter benutzt werden können.

Bisher wurden stets die Salze ein und desselben Salzbildners mit einander verglichen. Wenn man nun auf dem andern Wege zu ähnlichen Schlüssen zu gelangen sucht, so gelingt dies keineswegs so ungezwungen, wie bisher. Es ist daher in einem Salze der eigentlich bestimmende Theil wohl mehr das Radical als der Salzbildner; eine Vermuthung, welche auch schon früher (S. 389) nahe lag, als ich versuchte, das Verhältniß der wasserfreien zu den überhaupt bekannten Salzen zu bestimmen. — Nichts destoweniger tritt selbst auch hier ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Krystallwasser und der Löslichkeit der Salze ganz unverkennbar hervor, wenn man Salze vergleicht, die, selbst ganz unähnlich, sich in Bezug auf Löslichkeit bedeutend von einander unterscheiden. Um nur einige wenige Beispiele zu erwähnen, so übersteigt in den

schwerlöslichen wasserhaltigen Barytsalzen, der bromsauren, jodsauren, unterschwefligsauren und vanadinsauren Baryterde der procentische Wassergehalt nicht die Zahl 7, wogegen bei den leichter löslichen Barytsalzen, der chloresauren und unterschwefelsauren Baryterde, dem Chlor- und Brombaryum dieser Gehalt nicht unter 10 liegt. — Die schwerlösliche jodsaure Strontianerde enthält nicht ganz 20 Proc. Krystallwasser. Es steigt dieser Gehalt bei den leichtlöslichen Salzen, der unterschwefelsauren, unterschwefligsauren, salpetersauren und chloresauren Strontianerde, dem Brom- und Chlorstrontium beständig bis über 40 Proc. — Die so schwerlösliche schwefligsaure Kalkerde enthält nur 5 Proc. Wasser; in den etwas leichter löslichen Salzen, der schwefelsauren, selensauren und jodsauren Kalkerde liegt der Wassergehalt zwischen 16 und 21 Proc., wogegen in den leichtlöslichen Salzen, der unterschwefelsauren, salpetersauren, unterschwefligsauren Kalkerde und dem Chlorcalcium derselbe von 26 bis über 49 Proc. sich erhöht. — Das schwerlösliche jodsaure Manganoxydul enthält nur 1 Atom Wasser, das gleichfalls schwerlösliche schwefligsaure Manganoxydul enthält nur 2 Atome, wogegen die leichtlöslichen Mangansalze, das Chlormangan 4, das salpetersaure Manganoxydul 6 und das schwefelsaure Manganoxydul sogar 7 Atome Wasser enthalten. — Ein ähnliches Verhalten zeigen die Salze, welche das Zink, Eisen, Nickel und Kobalt bilden.

Da in den vielen vorangehenden Fällen das Auflösungsvermögen der Salze in Wasser sich in demselben Sinne ändert, wie ihre Fähigkeit, das flüssige Wasser in festes umzuändern, so kann beides wohl nur ein und derselben Ursache, der zwischen allen Körpern auftretenden Massenanziehung zugeschrieben werden. Ein solches Resultat macht es zugleich ersichtlich, wie sich die Beantwortung der zweiten Hauptfrage, das Verhalten des Krystallwassers bei chemischen Zersetzungen betreffend, gestalten wird.

Es wäre nun hierbei nichts einfacher, als eine Zusammenstellung aller möglichen Combinationen der verschie-

denen Salze; doch ziehe ich es vor, einen mehr inductiven Weg hier einzuschlagen und durch Bildung von Gruppen ähnlicher Salze die große Masse einzelner Thatsachen in einen so viel als möglich kleinen Raum zusammenzudrängen.

Die Gruppe der leichtlöslichen schwefelsauren Salze ¹⁾, in welchen bei gewöhnlicher Temperatur 7 Atome Krystallwasser auftreten, zersetzt sich in Berührung mit den kohlen-sauren Alkalien. Es entstehen dabei die wasserfreien kohlen-sauren Salze. Dieser Verlust an Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, wird andererseits durch die gleichzeitig sich bildenden schwefelsauren Alkalien keineswegs aufgewogen. Das Lithion ist das einzige Alkali, welches in Verbindung mit Schwefelsäure 1 Atom Krystallwasser mehr zu binden vermag, als in der mit Kohlensäure. Durch die Zersetzung dieser Salze vermindert sich also ihre Gesamtfähigkeit, Krystallwasser zu binden. — Bringt man dieselbe Gruppe von Salzen mit Schwefelalkalien zusammen, so fallen sie allerdings alle als gewässerte Schwefelmetalle nieder; doch ist der Wassergehalt nur unbedeutend. Beim Schwefelzink beträgt er nach Schindler 1 Atom, bei den übrigen konnte ich keine Zahlenangaben auffinden. Von den Alkalien vermag nur das Natron 1 Atom Wasser mehr zu binden, wenn es aus der Verbindung mit Schwefel in die mit Schwefelsäure tritt. — Das schwefligsaure Manganoxydul, Zinkoxyd und Eisenoxydul sind sämtlich nur wenig löslich und krystallisiren mit resp. 2, 2 und 3 Atomen Wasser, das schwefligsaure Nickel- und Kobaltoxydul sind löslicher und krystallisiren beide mit 6 Atomen Wasser. Von den Alkalien nimmt keines mehr Wasser auf, wenn es aus der Verbindung mit schwefliger Säure in die mit Schwefelsäure übergeht. Die Zersetzungen werden also auch hier von derselben Erscheinung begleitet, wie in dem ersterwähnten Falle. — Bei Zersetzungen durch wolframsaure oder molybdänsaure Alkalien findet

1) $\text{SO}_4(\text{Mn} + \text{Zn} + \text{Fe} + \text{Ni} + \text{Co})$.

ganz Aehnliches statt ¹). — Die salpetersauren Salze der obigen Metallgruppe verbinden sich mit je 6 Atomen Krystallwasser ²). Für sie gilt also auch dasselbe, was so eben für die schwefelsauren Salze bewiesen wurde. Ich muß dabei bemerken, daß bei der Zersetzung von schwefligsaurem Natron mit salpetersaurem Nickel- und Kobaltoxydul hier zum erstenmal der Fall eintritt, daß die Wassermenge, welche die beiden Salze consolidiren können, vor und nach der Zersetzung dieselbe ist. — Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der obigen Metalle können wegen ihres allzu verschiedenen Wassergehaltes nicht als eine Gruppe betrachtet werden, daher ich dieselben übergehe. — Das chlorsaure und bromsaure Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul krystallisiren sämmtlich mit 6 Atomen Wasser. Das chlorsaure und bromsaure Kali und Natron krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei, das chlorsaure Lithion enthält 1 Atom Krystallwasser. Es ist daher ersichtlich, daß, wenn sich kohlensaure, wolframsaure, molybdänsaure, oder Schwefelalkalien mit diesen Salzen zersetzen, daß alsdann ganz Aehnliches erfolgen wird wie vorher. — Die salpetersauren Salze der alkalischen Erden krystallisiren, mit Ausnahme der salpetersauren Baryterde, mit mehr oder weniger Wasser. Die salpetersauren Alkalien krystallisiren wasserfrei. Wenn also kohlensaure Alkalien die salpetersauren Salze der Erden zersetzen, so bilden sich einmal die wasserfreien salpetersauren Alkalien, ferner auch die wasserfreien kohlensauren Erden. — Eine verminderte Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, zeigt sich ebenfalls mit nur seltenen Ausnahmen bei der Wechselwirkung der kohlensauren und schwefelsauren Alkalien oder auch der sogenannten Vitriole mit den Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen der

1) Da ich hier nicht alle Zersetzungen erwähnen kann, so habe ich vorzugsweise solche gewählt, wo ein großer Unterschied in der Löslichkeit sogleich entscheidet, ob eine Zersetzung eintritt oder nicht.

2) Bei salpetersaurem Eisenoxydul wurde dieß bisher noch nicht bewiesen.

alkalischen Erden, ferner ihren chlorsauren, bromsauren, jodsauren, schwefligsauren, unterschwefelsauren und unterschwefligsauren Salzen. Es ergiebt sich dieß sogleich, wenn man erwägt, daß die kohlen- und schwefelsauren Salze der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde weniger Krystallwasser enthalten, als die übrigen, und daß andererseits auch wieder die Vitriole mehr Wasser enthalten, als die andern entsprechenden Salze. Die einzige sehr auffallende Ausnahme bildet das Chlornickel, indem es nach Proust mit 9 Atomen Krystallwasser anschießt.

Ich begnüge mich damit, hier in wenigen Gruppen das Verhalten einer nicht unbedeutenden Anzahl von Salzen bei chemischen Zersetzungen anschaulich gemacht zu haben. Nach diesen zu schließen, erfolgen bei weitem die meisten Zersetzungen in der Weise, daß den beiden aus der Zersetzung resultirenden Salzen nicht mehr die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, in dem Grade inne wohnt, wie ihnen dieselbe vor der Zersetzung zukam. Es ist indeß zugleich ersichtlich, daß, wenigstens nach unseren jetzigen Kenntnissen, diese Fähigkeit hin und wieder dieselbe bleibt und daß sie mitunter selbst zunimmt. Um diese Verhältnisse wenigstens annähernd zu bestimmen, habe ich eine große Anzahl (607) solcher Zersetzungen ohne alle Auswahl zusammengestellt. Es ergab sich daraus, daß unter 100 Zersetzungen diese Fähigkeit abnimmt bei 77, sich gleichbleibt bei 7 und zunimmt bei 16. Ich kann hierbei nicht unerwähnt lassen, daß unter den letzten Fällen die bromsauren und namentlich die jodsauren Salze sich dermaassen auszeichnen, daß unter diesen 16 Fällen nicht weniger als 6 sind, in denen ein jodsaures Salz vorkommt.

Sehen wir nun noch, wie das Vermögen der Salze, Wasser zu consolidiren, mit ihrer Dichtigkeit zusammenhängt.

In einer früheren Arbeit ¹⁾ habe ich gezeigt, wie die meisten chemischen Zersetzungen auf nassem Wege in der

1) Diese Ann. Bd. LXXXV. S. 37.

Weise vor sich gehen, dafs die betreffenden Salztheile eine Verdichtung erleiden. Ich hatte damals die Salze sämmtlich in ihrem wasserfreien Zustande betrachtet, ohne irgend welche Rücksicht darauf zu nehmen, ob sie bei gewöhnlicher Temperatur mit oder ohne Krystallwasser sich ausscheiden. Dafs diese Anschauungsweise sich meist ungezwungen, selbst auf Salze anwenden liefs, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallwasser anschiefsen, ist um so beachtenswerther, als dieser Umstand einer Ansicht über den eigentlichen Vorgang bei chemischen Zersetzungen das Wort reden kann, welche ich weiter unten anführen werde. Es stellten sich damals allerdings einige Widersprüche heraus, doch möchte ein Theil derer, welche nur durch geringe Differenzen verursacht wurden, damit verbunden seyn, dafs die specifischen Gewichte überhaupt nicht ganz vergleichbar waren, indem die specifischen Gewichte einer geglühten und derselben nicht geglühten Substanz verschieden sind ¹⁾, in diesem Falle indefs stets nur das letztere benutzt werden kann.

Im Vorhergehenden wurde ebenfalls dargethan, dafs bei der grössten Anzahl normaler chemischer Zersetzungen auf nassem Wege die Fähigkeit, Wasser zu consolidiren, mehr und mehr verloren geht. Das Aneinanderrücken der einzelnen Salztheile ist also innig verbunden mit dem Austritte der Wassertheile. Was hier Ursache und was Wirkung ist, möchte schwer zu entscheiden seyn, ist aber auch für unsere Zwecke ganz gleichgültig. Dafs ein Salz, selbst in wäsriger Lösung, noch als Krystall auftritt, wurde sowohl durch galvanische (Daniell) als auch durch optische (Pasteur) Versuche außer Zweifel gesetzt. Ob indefs ein mit Krystallwasser anschiefsendes Salz schon als solches in der Lösung präexistirt, oder ob das Krystallwas-

1) Bei den in Wasser leicht löslichen Salzen stellte ich die Versuche so an, dafs ich das Lösungswasser durch Alkohol oder Aether deplacirte. Ich fand auf diese Weise die specifischen Gewichte immer etwas höher, als die bereits angegebenen, doch unterlasse ich es hier, Zahlenwerthe anzuführen, weil die Bestimmungen noch einer Wiederholung bedürfen.

ser erst im Augenblicke der Krystallisation gebunden wird, bleibt einstweilen noch dahingestellt. Für beide Ansichten lassen sich wahrscheinliche Gründe beibringen, doch konnte keine von beiden bisher als die einzig richtige bewiesen werden. Ich habe mich in dieser Arbeit der letzteren Ansicht angeschlossen und bemerke dabei, daß die hier aufgestellten Behauptungen keine wesentliche Veränderung erleiden, wenn durch spätere Untersuchungen die erstere als die richtige sich herausstellen sollte. Was hier als Ursache bezeichnet wurde, wird alsdann Wirkung und umgekehrt.

Wenn überhaupt bei chemischen Zersetzungen von Massenanziehung geredet werden kann, so ist es auch einleuchtend, daß die gegenseitige Anziehung und dadurch verursachte Verdichtung zweier Körper bedeutender seyn muß, als wenn noch ein dritter sich dazwischen lagert. So fand ich damals das Volumen von SO_4 im schwefelsauren Zinkoxyd zu 238, wogegen dasselbe im schwefelsauren Kupferoxyd nur 235 und im schwefelsauren Bleioxyd endlich nur 186 betrug. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt mit 7 Atomen Wasser, wenn das schwefelsaure Kupferoxyd nur mit 5 und das schwefelsaure Bleioxyd ohne Wasser krystallisirt. In dem Maafse also, wie der gemeinschaftliche Salzbildner verdichtet wird, vermindert sich auch die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden.

In den beiden folgenden Tabellen habe ich die damals berechneten Volumina und die Anzahl der Wasseratome, womit die Salze bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren, zusammengestellt. Ein dem Obigen entsprechendes Verhalten zeigt sich natürlich nur dann, wenn bestimmt abgegränzte Gruppen für sich betrachtet werden. Die erste Tabelle entspricht der Tabelle VII, die zweite der Tabelle VIII der erwähnten Arbeit.

Tabelle I.

	Volum des Salzbildners.	Atome Kry- stallwasser.		Volum des Salzbildners.	Atome Kry- stallwasser.
Na SO ₄	236	10	K CO ₃	165	2 ?
K —	235	0	Na —	164	10 ?
Mg SO ₄	237	7	Mg CO ₃	158	0
Ca —	220	2	Ca —	157	0
Sr —	190	0	Sr —	156	0
Ba —	180	0	Ba —	155	0
NH ₄ NO ₆	364	1	Na Cl	231	4
Na —	363	0	K —	230	0
K —	350	0	Ca Cl	232	6
Sr NO ₆	358	5	Sr —	229	6
Ba —	356	0	Ba —	228	2

Tabelle II.

	Volum des Radicals.	Atome Kry- stallwasser.		Volum des Radicals.	Atome Kry- stallwasser.
NH ₄ NO ₆	268	1	Sr Cl	125	6
— Cl	204	0	— NO ₆	100	5
Mg SO ₄	51	7	— SO ₄	130	0 ?
— CO ₄	19	0	— CO ₃	99	0
Ca Cl	129	6	Ba Cl	124	2 ?
— SO ₄	70	2	— NO ₆	156	0 ?
— CO ₃	51	0			

Diese Tabellen zeigen deutlich, wie Verdichtung der einzelnen Bestandtheile eines Salzes und Verlust der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich stets begleiten. Wenige Ausnahmen ¹⁾ stellten sich hier heraus, welche ein niedrigeres specifisches Gewicht des Chlorbariums und des kohlensauren Natrons erfordern, ein Umstand, der um so beachtenswerther ist, als gerade auf diese beiden specifischen Gewichte auch manche der in erwähnter Arbeit angestellten Betrachtungen keine Anwendung finden konnten.

Die

1) Durch ? bezeichnet.

Die erste der beiden Tabellen läßt überdies noch ein anderes auffallendes Verhältniß hervortreten. Da nämlich das schwefelsaure Kali weniger löslich ist, als das schwefelsaure Natron, so wird der Salzbildner SO_4 , wenn ihm die Gelegenheit geboten wird, von Natrium an Kalium übertreten d. h. er sucht das Radical, dessen Atomgewicht das höchste ist. Dasselbe zeigt sich in allen übrigen Gruppen, ausgenommen die mit ? bezeichneten. Dafs in der zweiten Tabelle dieses Verhältniß weniger hervortritt, spricht ebenfalls für die schon mehrmals geäußerte Vermuthung, dafs in einem Salze das Radical der eigentlich bestimmende Theil ist.

Es wurde oben (S. 397) gezeigt, dafs nicht bei jeder normalen Zersetzung die Fähigkeit der in Betracht kommenden Salze, Krystallwasser zu binden, abnimmt. Betrachtet man indess immer nur das letzte Resultat einer Reihe normaler Zersetzungen, so besteht dies darin, dafs diese Fähigkeit, wenigstens für die obwaltende Temperatur so vollkommen als möglich, verschwunden ist. Wenn dem schwefelsauren oder selensauren Natron ein lösliches Kalksalz dargeboten wird, so treten diese Säuren an die Kalkerde; wird der schwefelsauren oder selensauren Kalkerde ein lösliches Barytsalz zugesetzt, so verlassen diese Säuren wieder die Kalkerde und treten an die Baryterde. Hier angelangt bleiben sie gebunden, bis eine erhöhte Temperatur sie wieder befähigt, dahin zurückzukehren, von wo sie ausgingen ¹⁾. Was für die Schwefelsäure und Selen-säure die Baryterde ist, ist in gleichem Maafse für die Salzbildner Chlor, Brom und Jod das Silber. Es giebt viele gewässerte Chlor- Brom- und Jodmetalle, doch erreicht keines an Schwerlöslichkeit die entsprechenden Silberverbindungen. Es giebt ebenfalls manche gewässerte und zugleich schwerlösliche Schwefelmetalle, doch werden dieselben, nach eigenen Erfahrungen, an Schwerlöslichkeit bei weitem von den wasserfreien Salzen, dem Schwefel-

1) Ich erinnere hier an die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch eine erwärmte Lösung von kohlensaurem Natron.

blei, Schwefelsilber und Schwefelkupfer, übertroffen. In gleicher Weise muß auch unter den kohlen-sauren Salzen das kohlen-saure Bleioxyd als eine der schwerlöslichsten, wenn nicht überhaupt als die schwerlöslichste, der kohlen-sauren Verbindungen angesehen werden, wie denn überhaupt nur ein Blick auf das natürliche Vorkommen der Salze hinreicht, jedes Experiment überflüssig zu machen.

Die große Menge natürlich vorkommender wasserfreier und zugleich schwerlöslicher kohlen-sauren Verbindungen, die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlensäure durch beständige Zersetzung der Silicate in den Kreislauf der Zersetzungen eintritt, läßt auch von dieser Seite her den Zweck der Natur erkennen.

Wenn indeß bei Zersetzungen durch doppelte Verwandtschaft die Abnahme der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich nicht einseitig auf das schwerlösliche, sondern auch mehr oder weniger auf das gleichzeitig auftretende leichtlösliche Salz erstreckt, so wird dies dadurch erreicht, daß die eine Reihe von Salzen Wasser zu consolidiren vermag, während die andere ganz ähnliche Reihe dieses Vermögen nicht oder doch weniger besitzt. So z. B. krystallisiren die salpetersauren Salze der Alkalien wasserfrei, während die übrigen salpetersauren Salze mit nur seltenen Ausnahmen wasserhaltig sind. Das entgegengesetzte Verhalten zeigen die entsprechenden Gruppen der kohlen-sauren Salze.

Es kann daher nicht auffallen, daß oft große Massen leichtlöslicher und zugleich wasserfreier Salze natürlich vorkommen. Das Natrium bildet eine große Anzahl leichtlöslicher Salze, welche nicht unbeträchtliche Mengen Krystallwasser zu binden vermögen; allein sein hauptsächlichstes Vorkommen ist doch als Steinsalz im Gyps und in den neuesten Bildungen als salpetersaures Natron. — Betrachtet man ferner eine andere Reihe sehr eigenthümlicher Salze, nämlich die des Magniums, so ist, wenn ich die kohlen-saure Magnesia ¹⁾ abrechne, mir unter 18 Salzen kein ein-

1) welche selbst sehr leicht mit Krystallwasser dargestellt werden kann.

zuges bekannt geworden, welches nicht mehr oder weniger die Eigenschaft, Krystallwasser zu binden, besäße. Obgleich hier also das Vermögen sehr bedeutend ist, so ist doch in der Natur nur verhältnißmäßig wenig Wasser durch dieses Radical gebunden, indem es in großer Menge als kohlensaure Magnesia im Dolomit und Magnesit wasserfrei auftritt, ferner in den weit verbreiteten Silicaten, dem Talk, dem Speckstein u. s. w. nur geringe Mengen Wassers enthält ¹⁾).

Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, ist die bei weitem größte Mehrheit normaler Zersetzungen von drei unzertrennlichen Erscheinungen begleitet, nämlich der Verdichtung der einzelnen Salztheile, der verminderten Auflöslichkeit der Salze und ihrer verminderten Fähigkeit, Krystallwasser zu binden. Weshalb diese drei Erscheinungen nicht bei allen Zersetzungen auftreten, die Frage bleibt einstweilen unberührt. Ueber das Endziel normaler Zersetzungen kann indeß nichtsdestoweniger kein Zweifel bleiben, indem die chemische Verwandtschaftskraft erst dann ruht, wenn die einzelnen Atome ihre größtmögliche Dichtigkeit erlangt und feste Materie sich so vollständig als möglich vom flüssigen Wasser getrennt hat.

Die Zweckmäßigkeit einer solchen Einrichtung tritt sogleich hervor, wenn man erwägt, daß durch dieses einfache Mittel die Natur sich in großer Fülle ein Agens thätig erhält, welches, wie erst die neueste Zeit dargethan hat, in der Umwandlung der Erde gewiß nicht die kleinste Rolle spielt.

Was in größeren Tiefen der Erde eine erhöhte Temperatur bewirkt, dahin strebt bei unzureichender Temperatur in der Erdrinde die chemische Verwandtschaft.

- 1) Es wäre überhaupt wohl interessant, gerade bei den Silicaten die pseudomorphischen und metamorphischen Prozesse von diesem Gesichtspunkte aus zu verfolgen.

III. Ueber die krystallographischen und chemischen Verhältnisse des Humits (*Chondrodits*) und Olivins; von C. Rammelsberg.

Mit dem Namen *Humit* hat Graf Bournon im J. 1817 ein krystallisirtes Mineral vom Vesuv bezeichnet, welches von Phillips, später von G. Rose, von Marignac, und endlich mit besonderer Ausführlichkeit von Scacchi krystallographisch untersucht wurde.

Der Name *Chondrodit* wurde von d'Ohsson einem körnigen Mineral von Pargas gegeben, dessen nordamerikanische Varietät von Seybert als *Machurit*, von Cleaveland als *Brucit* bezeichnet worden ist.

Monticelli und Covelli vermutheten die Identität beider Substanzen; G. Rose bewies das Vorkommen des Fluors im Humit, und Marignac schloß später aus einigen, wenngleich nicht vollständigen Versuchen, daß der Humit dieselbe Zusammensetzung habe, wie sie sich für den Chondrodit aus meinen Analysen ergeben hatte.

Scacchi, welcher durch lange fortgesetzte Sammlung und Beobachtung von Humitkrystallen zu einer genaueren Kenntnifs derselben gelangte, hat die Resultate derselben vor einiger Zeit veröffentlicht ¹⁾. Es ist nicht bloß der überraschend große Reichthum an Flächen, welcher den Humit auszeichnet, sondern es sind ganz besonders gewisse krystallographische Eigenthümlichkeiten, welche bisher unbemerkt geblieben sind, so wie der Umstand, daß der *Olivin*, an dem gleichfalls neue Messungen gemacht wurden, dieselbe Form wie der Humit zeigt, d. h., daß beide *isomorph* sind.

Die Ausmittlung der chemischen Verhältnisse des Humits gewann hierdurch ein doppeltes Interesse, und ich ergriff daher mit Vergnügen die Gelegenheit dazu, als Hr. Scacchi in Neapel durch Hrn. G. Rose mir das Material zukommen liefs. Die gewonnenen Resultate veran-

1) Diese Annalen, Ergänzungsbd. 3, S. 161,

laßten eine Wiederholung meiner früheren Analysen vom Chondrodit so wie einige Versuche mit Olivin, und bilden den Inhalt des Nachfolgenden, dem ich mir erlaube, einige krystallographische Bemerkungen über diese Mineralien vorangehen, und eine Untersuchung der Ursache ihrer Isomorphie folgen zu lassen.

Krystallform vom Humit, Chondrodit und Olivin.

Die Krystalle des Humits gehören nach Scacchi dem zweigliedrigen (rhombischen) System an. Sie sind Combinationen zahlreicher Rhombenoktaëder, Prismen (zugehöriger Paare) und der drei Hexaëdflächen. Nach Scacchi's Beobachtungen muß man aber drei Gruppen oder Typen unterscheiden, indem die Mehrzahl der Flächen des einen Typus von denen der anderen verschieden ist. Dieser Umstand, an und für sich schon interessant, wird jedoch dadurch noch viel wichtiger, daß nur die Flächen eines und desselben Typus rationale und zugleich sehr einfache Axenverhältnisse zeigen. Versucht man aber, sämtliche Flächen auf eine gemeinsame Grundform zurückzuführen, so werden jene Axenverhältnisse ungleich weniger einfach.

Wegen des Vergleiches der Humitformen mit denen des Olivins wollen wir die Bezeichnung der Axen und Flächen bei jenen, wie sie Scacchi gegeben hat, in die für den Olivin nach G. Rose's Vorgang eingeführte ¹⁾ umändern. Dann ist Fläche $A = c : \infty a : \infty b$; $B = b : \infty a : \infty c$; $C = a : \infty b : \infty c$. Die Flächen o sind alsdann erste Paare ($a : nb : \infty c$); e sind zweite Paare ($b : nc : \infty a$) und i dritte Paare ($a : nc : \infty b$). Ferner müssen wir den von Scacchi angenommenen Werth seines c oder unseres $a = 2a$ setzen.

Dann ist das Axenverhältniß der Grundform oder $a : b : c$

für den ersten Typus = 0,46287 : 1 : 4,0764

„ „ zweiten „ = 0,46315 : 1 : 2,9086

„ „ dritten „ = 0,46260 : 1 : 5,2430.

Während also für diese drei Grundformen das Verhältniß $a : b$ dasselbe ist, variirt die Axe c in dem Ver-

1) S. diese Ann. Bd. 4, S. 173.

hältnifs 7:5:9. Will man daher eine gemeinsame Grundform aufstellen, so wird deren Axenverhältnifs:

für den ersten Typus = 0,46287 : 1 : 0,58234

„ „ zweiten „ = 0,46315 : 1 : 0,58178

„ „ dritten „ = 0,46260 : 1 : 0,58256.

Eine solche Grundform, deren Mittelwerth für $a:b:c = 0,46287:1:0,58223$ giebt, ist aber zugleich die des Olivins, da sich aus den Untersuchungen von G. Rose das Verhältnifs 0,46454:1:0,5868, aus den neueren von Scacchi 0,4613:1:0,57855 und (an einem andern Krystall) 0,46755:1:0,58663 ergibt.

Wie nahe die Beobachtungselemente dieser Grundformen übereinstimmen, lehrt folgende Uebersicht. Es ist nämlich die Neigung der Oktaëderflächen in den:

	beim Humit			beim Olivin	
	I.	II.	III.	G. Rose	Scacchi (d. zweite Angabe.)
Seitenkanten	108° 24'	108° 18'	108° 26'	108° 38'	108° 20'
schärferen Endkanten	85 14	85 16	85 10	85 6	85 28
stumpferen Endkanten	140 10	140 6	140 12	140 0	139 50

Es ist hiernach wohl keinem Zweifel unterworfen, daß Humit und Olivin isomorph sind. Dennoch unterscheiden sich beide durch die Ausbildung gewisser Zonen und Flächen. Beim Olivin ist die Zone des ersten Paares oder die horizontale Zone stets durch Flächen repräsentirt, ja oft ist diese Zone die herrschende, die Krystalle sind in der Richtung der Axe c verlängert. Durch Verkürzung nach a und Ausdehnung der Hexaëderfläche $a:\infty b:\infty c$ werden sie tafelförmig. In der Vertikalzone des zweiten Paares kennt man drei Flächen, in der des dritten nur eine; der Rhombenoktaëder sind vier beobachtet worden.

Wir fügen hier eine Uebersicht der Olivinformen und deren Bezeichnung nach G. Rose und Scacchi hinzu.

Oktaëder: R. Sc.

$a:b:c = e \quad r$

$a:\frac{1}{2}b:c = f \quad n$

$a:\frac{1}{3}b:c = l$

$a:2b:c = g$

Hexaëdflächen: B. Sc.

$$a : \infty b : \infty c = M \quad C$$

$$b : \infty a : \infty c = T \quad B$$

$$c : \infty a : \infty b = P \quad A$$

Dodekaëdflächen, und zwar

Erste Paare:

$$a : b : \infty c = n \quad o^3$$

$$a : \frac{1}{2} b : \infty c = s \quad o^2$$

$$a : \frac{1}{3} b : \infty c = r \quad o$$

Zweite Paare:

$$b : c : \infty a = h \quad e$$

$$\frac{1}{2} b : c : \infty a = k \quad e^2$$

$$\frac{1}{3} b : c : \infty a = i$$

Dritte Paare:

$$a : c : \infty b = d \quad i.$$

Anders ist es beim Humit. Die Hexaëdfläche $a : \infty b : \infty c$ fehlt dem ersten Typus, der dafür ausschliesslich zwei rhombische Prismen der Horizontalzone (erste Paare) aufzuweisen hat. Am meisten ist die Vertikalzone des zweiten Paares (Flächen e) entwickelt, weniger die des dritten, die sich beim zweiten Typus auf eine Fläche (i) beschränkt. Vor allem aber ist der Reichthum an Rhombenoktaëdern bemerkenswerth, der gröfser ist, als bei allen anderen zweigliedrigen Substanzen. Denn nicht allein, dafs, wie beim Olivin, drei Reihen erscheinen, mit b , $\frac{1}{2}b$ und $\frac{1}{3}b$ (letztere fehlen dem ersten Typus), so finden sich stumpfere und schärfere in jeder Reihe, besonders in der des Hauptoktaëders. Das letztere selbst ist aber beim ersten Typus nicht beobachtet worden.

Zur Vergleichung mit dem Olivin möchte es nicht überflüssig seyn, die Humitformen nebst ihrer Bezeichnung nach Scacchi, bezogen auf eine und dieselbe Grundform, welche die oben angeführten geringen Differenzen in den drei Typen zeigt, hier zusammenzustellen:

Rhombenoktaëder:

$$\begin{array}{ll}
 a:b: \frac{3}{5}c = r \text{ III.} & 2a:b: \frac{9}{7}c = n \text{ III.} \\
 a:b: \frac{7}{10}c = r \text{ I.} & 2a:b: \frac{5}{3}c = n \text{ II.} \\
 a:b: \frac{5}{7}c = r \text{ II.} & 2a:b: \frac{9}{3}c = n^2 \text{ III.} \\
 a:b: \frac{9}{13}c = r^2 \text{ III.} & 2a:b: \frac{7}{3}c = n \text{ I.} \\
 a:b: \frac{7}{8}c = r^2 \text{ I.} & 2a:b: 3c = n^3 \text{ III.} \\
 a:b: \frac{9}{11}c = r^3 \text{ III.} & 2a:b: 5c = n^2 \text{ II.} \\
 a:b: c = r^2 \text{ II.} & 2a:b: 7c = n^2 \text{ I.} \\
 & r^3 \text{ III.} \\
 a:b: \frac{7}{6}c = r^3 \text{ I.} & \\
 a:b: \frac{9}{7}c = r^5 \text{ III.} & 3a:b: 3c = m \text{ II.} \\
 a:b: \frac{5}{3}c = r^3 \text{ II.} & m \text{ III.} \\
 a:b: \frac{7}{4}c = r^4 \text{ I.} & 3a:b: 15c = m^2 \text{ II.} \\
 a:b: \frac{9}{3}c = r^6 \text{ III.} & 3a:b: 27c = m^2 \text{ III.} \\
 a:b: 3c = r^7 \text{ III.} & \\
 a:b: \frac{7}{2}c = r^5 \text{ I.} & \\
 a:b: 5c = r^4 \text{ II.} & \\
 a:b: 9c = r^8 \text{ III.} &
 \end{array}$$

Hexaëdflächen:

$$\begin{array}{l}
 c:\infty a:\infty b = A \\
 b:\infty a:\infty c = B \\
 a:\infty a:\infty c = C
 \end{array}$$

Erste Paare:

$$\begin{array}{l}
 a:b:\infty c = o^2 \text{ I.} \\
 3a:b:\infty c = o \text{ I.}
 \end{array}$$

Zweite Paare:

$$\begin{array}{l}
 b:\frac{9}{7}c:\infty a = e \text{ III.} \\
 b:\frac{7}{3}c:\infty a = e \text{ I.} \\
 b:\frac{5}{3}c:\infty a = e \text{ II.} \\
 b:\frac{7}{4}c:\infty a = e^2 \text{ I.} \\
 b:\frac{9}{3}c:\infty a = e^2 \text{ II.} \\
 b:\frac{7}{3}c:\infty a = e^3 \text{ I.} \\
 b:3c:\infty a = e^3 \text{ III.} \\
 b:\frac{7}{2}c:\infty a = e^4 \text{ I.} \\
 b:5c:\infty a = e^2 \text{ II.} \\
 b:7c:\infty a = e^5 \text{ I.} \\
 b:9c:\infty a = e^4 \text{ III.}
 \end{array}$$

Dritte Paare:

$$\begin{array}{l}
 a:\frac{7}{10}c:\infty b = i \text{ I.} \\
 a:\frac{3}{4}c:\infty b = i \text{ III.} \\
 a:\frac{9}{8}c:\infty b = i^2 \text{ III.} \\
 a:\frac{7}{6}c:\infty b = i^2 \text{ I.} \\
 a:\frac{5}{4}c:\infty b = i \text{ II.} \\
 a:\frac{9}{4}c:\infty b = i^3 \text{ III.} \\
 a:\frac{7}{2}b:\infty b = i^3 \text{ I.}
 \end{array}$$

Die berechneten Winkel stimmen mit den von Scacchi selbst sowie von Marignac gemessenen so gut überein, daß sich der eigenthümlichen Progression nach den Zahlen 5:7:9 nichts entgegensetzen läßt. Ja selbst, wenn man, von der Isomorphie mit dem Olivin ganz absehend, irgend eines der anderen Oktaëder zur Grundform wählt, so werden die Zeichen nicht durchgängig so einfach, daß man die größeren Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung gelten lassen könnte.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit des Humits liegt in den Partialformen der Oktaëder r beim zweiten und dritten Typus, die zwar nicht immer, jedoch in den meisten Fällen, sich zeigen. Es bleibt und verschwindet nämlich von den beiden den schärferen Endkanten anliegenden Flächenpaaren das eine, so daß sich rhombische Prismen bilden, wobei mit großer Regelmäßigkeit die einzelnen Glieder der Reihe abwechselnd rechts und links erscheinen. Dieses Verhalten trifft theilweise auch die Oktaëder m und n .

Zwillinge kommen bei allen drei Typen vor. Beide Individuen haben eine Fläche aus der Zone der zweiten Paare gemein, die übrigen umgekehrt liegen. Nach Scacchi wären $b:c:\infty a$ (das zweite Paar des Hauptoktaëders, welches sich an den Krystallen noch nicht gefunden hat) und $b:3c:\infty a$ die Zwillings Ebenen.

Vom *Chondrodit*, welcher gewöhnlich nur in körnigen Massen vorkommt, hat Dana einen Krystall von Orange-County, N. York, beschrieben und abgebildet ¹⁾, wonach er zwei- und eingliedrig wäre. Die Messungen sind nur approximativ, und die angegebenen Werthe lassen sich, auch wenn man das zwei- und eingliedrige Ansehen aus den Partialformen der Rhombenoktaëder erklären wollte, doch nicht gut auf den Humit zurückführen. Wäre das Prisma M , dessen Diagonalen $= 0,6745:1$ oder $= 1:1,4826$ sind, ein erstes Paar, so ließe es sich allenfalls als $a:\frac{2}{3}b:\infty c$ oder als $3a:b:\infty c$ beim Humit ansehen. Dann

1) *Syst. of Min. III Edit. p. 280.*

müßte das Prisma a , dessen Diagonalen $= 1:1,0913$ sind, ein drittes Paar seyn, $a:\frac{5}{6}c:\infty b$; allein dann wären die Oktaëder \ddot{e} und \bar{e} , welche auf M gerade aufgesetzt sind, unter denen des Humits nicht zu finden. Und ebenso wenig geht es an, a als $2a:b:\infty c$, M als $a:\frac{5}{4}c:\infty b$ anzusehen, weil dann beide Oktaëder ungleiche Werthe in a und b haben würden.

Es kann deshalb die Form des Chondrodits für jetzt noch nicht mit der des Olivins und Humits verglichen werden.

Chemische Zusammensetzung des Humits und Chondrodits.

A. Chondrodit.

Nächst d'Ohsson, Seybert und Thomson habe ich schon vor längerer Zeit den Chondrodit, und zwar den amerikanischen wie den finnländischen, ausführlich untersucht ¹⁾. Da später die Methode zur Bestimmung des Fluors durch H. Rose eine gröfsere Genauigkeit erhalten hat, so erschien es passend, die Versuche mit dem erstern zu wiederholen. Es wurden zwei Analysen mit kohlen-saurem Natron und eine dritte mit Schwefelsäure gemacht, bei welcher natürlich die Kieselsäure zum Theil verloren geht.

Das spec. Gew. des amerikanischen Chondrodits fand sich bei zwei verschiedenen Proben $= 3,189$ und $3,22$.

Bei den nachfolgenden Angaben ist das Atg. der Talkerde $= 250$ (Sauerstoff $= 40$ Proc.) gesetzt. a und b sind zwei ältere, c und d neuere Versuche, von denen c mit dem Material von a und b angestellt wurde; e ist eine Analyse mittelst Schwefelsäure.

	a .	b .	c .	d .	e .
Kieselsäure	33,06	33,97	34,06	32,98	30,77
Talkerde	55,46	56,79	54,94	56,90	57,47
Eisenoxydul	3,65	3,48	3,69	2,22	1,78
Fluor	7,60	7,44	7,98	7,43	
	99,77	101,68	100,67	99,53.	

1) Diese Ann. Bd. 53, S. 130.

Ein besonderer Versuch gab 6,97 Fluor, und es sind die späteren Bestimmungen folglich den früheren fast gleich.

Das Mittel aus diesen 5 Analysen (abgesehen von der Kieselsäure in e) ist:

Kieselsäure	33,52
Talkerde	56,30
Eisenoxydul	2,96
Fluor	7,46
	<hr/> 100,24.

Für diese Zahlen hat man bisher entweder die Formel $\text{MgFl} + 2\text{Mg}^3\text{Si}$ oder $(\text{MgFl} + \text{Mg}) + 2\text{Mg}^3\text{Si}$ angenommen. Beide passen jedoch nicht in dem Grade, wie man erwarten sollte.

Da 2,96 Eisenoxydul = 1,64 Talkerde, so ist die Gesamtmenge derselben = 57,94 Proc. Der Sauerstoff der Kieselsäure ist = 17,42, und der der Talkerde = 23,18. Zieht man nun, um MgFl zu bilden, 4,79 Magnesium = 7,98 Talkerde ab, die = 3,19 Sauerstoff sind, so bleiben für das Silikat 49,96 Talkerde = 19,98 Sauerstoff. Dann ist zwar der Sauerstoff, der dem Magnesium im Fluorür zukommt, und der der Talkerde im Silikat = 3,19 : 19,98 = 1 : 6,26, d. h. fast = 1 : 6, wie die Formel verlangt, allein das Silikat selbst hat für Mg^3Si zu viel Basis, indem sich der Sauerstoff von Säure und Basis = 17,42 : 19,98 verhalten. Wählt man aber die zweite Formel, und legt dem Fluorür noch 1 At. Talkerde hinzu, d. h. 7,98 Proc., so bleiben für das Silikat 41,98 Talkerde, und das Sauerstoffverhältniß wird = 17,43 : 16,79, d. h. fast = 1 : 1, aber dann ist der Sauerstoff, der zum Metall im basischen Fluorür gehört, und der der Basis im Silikat = 6,38 : 16,8 = 1 : 2,63 anstatt 1 : 3, und man müßte die unwahrscheinliche Formel $9(\text{MgFl} + \text{Mg}) + 16\text{Mg}^3\text{Si}$ annehmen.

Dieser Umstand, so wie die beim Humit anzuführenden Erfahrungen scheinen zu beweisen, daß die Rolle, welche das Fluor in diesen Mineralien spielt, gleich wie im Topas,

Apophyllit, Glimmer, Turmalin und anderen Silikaten, in einer Vertretung des Sauerstoffs besteht.

Nun verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure und der Talkerde im Chondrodit = $17,42 : 23,18 = 3 : 3,99$ d. h. $= 3 : 4$. Der Chondrodit ist daher $\text{Mg}^4 \text{Si}$, und mit dieser Verbindung ist das Fluorür $4\text{MgFl} + \text{SiFl}^3$ vereinigt, welches mit ihr isomorph ist. Da $7,46$ Fluor $= 3,20$ Sauerstoff sind, und die Gesamtmenge des letzteren $40,6$ beträgt, so ist $\frac{1}{13}$ desselben durch Fluor ersetzt, oder es ist 1 At. des Fluorürs mit 12 At. Silikat vereinigt, so daß die Formel $(4\text{MgFl} + \text{SiFl}^3) + 12\text{Mg}^4 \text{Si}$ ist.

B. Humit.

Das spec. Gew. des Humits ist von Scacchi und von mir gefunden:

	Scacchi	R.
I. Typus	$= 3,234$	$3,216$
II. "	$= 3,177$	$3,190$
III. "	$= 3,186$	$3,177$
	$3,199$	$3,200$
		$3,210.$

Marignac hat dasselbe $= 3,150$ angegeben.

Alle Varietäten des Humits verhalten sich in chemischer Beziehung dem Chondrodit gleich, d. h. sie werden durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure unter Gallertbildung zersetzt

Marignac hat aus Mangel an Material nur eine Zerlegung des Humits mit Schwefelsäure vorgenommen, wobei sich also weder die Kieselsäure noch das Fluor bestimmen ließen. Er erhielt: Kieselsäure $30,88$, Talkerde $56,72$, Eisenoxydul $2,19$ und schloß aus der Uebereinstimmung mit meinen früheren Versuchen am Chondrodit, daß beide Mineralien gleiche Zusammensetzung hätten.

Meine Analysen der drei Haupttypen habe ich so weit ausgedehnt, als es die Menge des von Hrn. Scacchi mir überlassenen Materials gestattete. Der Gang derselben war genau der beim Chondrodit befolgte, und kleine

Mengen von Thonerde und Kalkerde, welche dabei gefunden wurden, müssen auf Rechnung von Beimengungen gesetzt werden.

I. Typus.

Die Krystalle waren graugelb gefärbt, ihre Menge genügte nur für eine Analyse, bei welcher das Mineral durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt wurde.

Kieselsäure	34,80
Talkerde	60,08
Eisenoxydul	2,40
Fluor	3,47
	<hr/> 100,75.

II. Typus.

Bräunlichgelbe Krystallfragmente. *a* ist eine Analyse mit kohlensaurem Natron, *b* mit Schwefelsäure.

	<i>a.</i>	<i>b.</i>
Kieselsäure	33,26	(33,01)
Talkerde	58,02	57,82
Eisenoxydul	2,30	2,29
Kalkerde	0,74	
Thonerde	0,90	1,23
Fluor	5,04	
	<hr/> 100,26.	

III. Typus.

Gelblichweiße Krystallbruchstücke. *a* und *b* sind Analysen mit kohlensaurem Natron, *c* ist mit Schwefelsäure gemacht.

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
Kieselsäure	37,23	36,11	
Talkerde	57,78	56,69	56,02
Eisenoxydul mit			
Spur Thonerde	1,57	1,49	1,95
Fluor	2,33	2,90	
	<hr/> 98,91	<hr/> 97,19.	

Eine Zusammenstellung dieser Resultate, wobei für II und III die Mittel genommen sind, ist folgende:

	III.	I.	II.
Kieselsäure	36,67	34,80	33,26
Talkerde	56,83	60,08	57,92
Eisenoxydul	1,67	2,40	2,30
Thonerde	—	—	1,06
Kalkerde	—	—	0,74
Fluor	2,61	3,47	5,04
	<u>97,78</u>	<u>100,75</u>	<u>100,32.</u>

Es folgt also hieraus, daß die drei Humittypen sich im Fluorgehalt unterscheiden, und daß mit steigender Menge desselben ein Sinken des Kieselsäuregehaltes eintritt, wodurch die von mir über die Stellung des Fluors in Silikaten aufgestellte Ansicht offenbar unterstützt wird.

Nun ist der Sauerstoffgehalt der Bestandtheile folgender:

	III.	I.	II.
Kieselsäure	19,05	18,08	17,28
Talkerde	22,73	24,03	23,17
Eisenoxydul	0,37	0,53	0,51
Fluor-Sauerstoff	1,12	1,49	2,16.

Es verhält sich mithin der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Talkerde (und des Eisenoxyduls)

$$\text{in III} = 3 : 3,64$$

$$\text{in II} = 3 : 4,07$$

$$\text{in I} = 3 : 4,11.$$

Wenn im ersten Fall das Verhältniß nicht genau das von 3 : 4 ist, so dürfte dieß an einem Verlust an Talkerde liegen. Das Maximum der gefundenen Menge 57,92 Proc. (= 23,11 Sauerstoff) erhebt das Verhältniß schon auf das von 3 : 3,70. Rechnet man aber die fehlenden 2,22 Proc. als Talkerde hinzu, so erhält man 3 : 3,78.

Es scheint also wohl, als dürfe man annehmen, daß in den verschiedenen Humittypen dieselbe Zusammensetzung wie im Chondrodit, nämlich das Silikat $\text{Mg}^4 \text{Si}$, wiederkehrt. Der Unterschied zwischen ihnen und dem Chon-

drodit liegt nur in dem Fluorgehalt, d. h. in der Menge des isomorphen Fluortürs. Die Berechnung dieser letzteren ergibt sich aus dem Verhältniß des dem vorhandenen Fluor äquivalenten Sauerstoffs zu seiner Gesamtmenge in den Oxyden, minus jenem, insofern dieses Verhältniß ist:

$$\text{beim Humit, Typus III} = 1,12 : 41,03 = 1 : 36,6$$

$$\text{„ „ „ I} = 1,49 : 41,15 = 1 : 27,7$$

$$\text{„ „ „ II} = 2,16 : 38,80 = 1 : 18,0$$

$$\text{„ Chondrodit} = 3,20 : 37,40 = 1 : 11,7.$$

Dies will sagen, daß z. B. beim zweiten Typus des Humits von 19 At. Sauerstoff der Verbindung 1 Atom durch 1 Atom (Aeq.) Fluor vertreten, oder 1 At. des Fluortürs mit 18 At. des Sauerstoffsalzes vereinigt sey.

Es wird erlaubt seyn, die Zahlen 11,7 — 27,7 — 36,6 in 12 — 27 — 36 umzuändern, und demgemäß die detaillirten Formeln zu schreiben;

$$\text{Chondrodit} = (4 \text{ Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 12 \text{ Mg}^4 \text{ Si}$$

$$\text{Humit, II. Typ.} = (4 \text{ Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 18 \text{ Mg}^4 \text{ Si}$$

$$\text{„ I. „} = (4 \text{ Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 27 \text{ Mg}^4 \text{ Si}$$

$$\text{„ III. „} = (4 \text{ Mg Fl} + \text{Si Fl}^3) + 36 \text{ Mg}^4 \text{ Si}$$

Der Fluorgehalt steht dann in diesen Verbindungen in einem einfachen Verhältniß, und ist beim

$$\text{Chondrodit} = 3 = 9$$

$$\text{Humit, II. Typ.} = 2 = 6$$

$$\text{„ I. „} = \frac{3}{2} = 4$$

$$\text{„ III. „} = 1 = 3.$$

Wenn es nun hiernach feststeht, daß der Chondrodit vom Humit sich nicht mehr unterscheidet als die Humit-typen unter sich, so ist wohl zu erwarten, daß seine Krystallform, im Fall sie dereinst deutlich gefunden wird, mit der Form des Humits übereinstimmt. Alsdann würde der Namen Chondrodit wegfallen, und die Substanz als ein vierter Humittypus betrachtet werden können.

Die Differenzen in der Krystallform des Humits in seinen drei Typen wiederholen sich in seiner chemischen

Mischung, wenngleich sie darin keine Erklärung finden, und sich nur im Allgemeinen annehmen läßt, daß eine größere oder geringere Menge Kieselfluormagnesium auf die relative Größe der Axen und das Auftreten gewisser Flächen einen Einfluss haben werde. Die Beobachtungen zeigen, daß mit steigendem Fluorürgehalt auch die Axe *a* sich vergrößert, Axe *c* dagegen abnimmt.

	Fluorgehalt.	Axe <i>c</i> .	Axe <i>a</i> .
III. Typus	2,61 Proc.	0,58256	0,46260
I. "	3,47 "	0,58234	0,46287
II. "	5,04 "	0,58178	0,46315

Nun ist der Humit isomorph mit dem Olivin, d. h. Mg^4Si hat die Form von Mg^3Si . Das Fluorür des Humits kann hier ganz außer Acht gelassen werden, da es die im Nachfolgenden erhaltenen Resultate nicht merklich ändert. Diese Formengleichheit bei nicht analoger Zusammensetzung erklärt sich wie die der Turmaline aus der Gleichheit der Atomvolumen.

Das Atomgewicht von Mg^4Si ist = 1577,3, das spec. Gew. des Humits im Mittel = 3,2, folglich das Atomvolumen = 493.

In dem Olivin, insbesondere dem krystallisirten, ist $\frac{1}{6}$ der Talkerde durch Eisenoxydul vertreten. Das Atg. ist dann = 1427,6; das spec. Gew. nach Haidinger = 3,44 genommen, ist das Atomvolumen = 415.

Wenn man nun nach Dana die Atomvolumen durch die Atomenanzahl der Elemente dividirt, so erhält man als reducirtes Atomvolumen,

$$\text{für Humit } \frac{493}{12} = 41,08$$

$$\text{für Olivin } \frac{415}{10} = 41,50.$$

Die Atomvolumen sind mithin gleich.

Fluorgehalt des Olivins. Die nahen Beziehungen zwischen Humit und Olivin treten noch mehr hervor, seit man auch in letzterem Fluor nachgewiesen hat, so daß das Fluorür $3\text{MgFl} + \text{SiFl}^3$ in isomorpher Mischung mit Mg^3Si er-

erscheint. A. Erdmann fand nämlich im Olivin von Eifel und Tunaberg, welcher letztere mit Granat und Augit ein eigenthümliches Gemenge (Eulysit) lagerartig im Gneis bildet, deutliche Spuren von Fluor¹⁾. In den sonstigen Olivinanalysen fehlt dasselbe allerdings, und ich selbst konnte in einem Olivin aus dem Basalt der Eifel es nicht auffinden. Vielleicht ist es nur in dem älteren Olivin zu suchen.

Es giebt noch zwei andere Substanzen, welche mit dem Humit und Olivin isomorph sind, nämlich *Chrysoberyll* und *Bittersalz* (natürlich auch Zink- und Nickelvitriol).

Für das als Grundform gewöhnlich angenommene Rhombenoktaëder des *Chrysoberylls* ist $a:b:c$ (nach den Messungen von Mohs) $= 0,4702:1:0,5801$.

Beim *Bittersalz* ist das Axenverhältniß $= 0,9901:1:0,5709$, oder, wenn man das Oktaëder $\frac{1}{2}a:b:c$ als Grundform wählt, $= 0,4950:1:0,5709$.

Die Differenzen in den Axeneinheiten fallen mithin in die zweite Decimalstelle, so daß Humit, Olivin, Chrysoberyll und Bittersalz eine im weiteren Sinne des Worts isomorphe Gruppe bilden.

Der Chrysoberyll ist entweder $\text{Be}\ddot{\text{Al}}$ oder wahrscheinlicher $\text{Be}\ddot{\text{Al}}^2$. Im ersten Fall ist sein Atg. $= 800,4$, im letzten $= 2417$. Setzt man sein spec. Gew. mit G. Rose $= 3,69$, so ist sein Atomvol. entweder $= 217$ oder $= 655$.

Das Atg. des Bittersalzes ist $= 1538,2$, sein spec. Gew. $= 1,67$ (Kopp), sein Atomvol. also $= 921$.

Die reducirten Atomvolumen beider Körper sind daher $\frac{655}{16} = 41$ und $\frac{921}{20} = 46$, nicht sehr abweichend von denen des Humits und Olivins.

1) Försök till en geognostisk-mineralogisk beskrifning öfver Tunabergs socken i Södermanland. In den K. Vet. Acad. Handl. f. 1849.

IV. Ueber einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen; von L. Heffter.

Die antimonsauren Salze sind zuerst von Berzelius dargestellt worden ¹⁾, welcher ihre Zusammensetzung so verschiedenartig fand, daß er selbst auf keine seiner Analysen einen Werth legte.

Später veröffentlichte Hr. Fremy eine Abhandlung über das antimonsaure Natron und Kali ²⁾.

Die vorliegende Arbeit wurde als Fortsetzung derselben begonnen; da sich aber in Folge davon Manches ergab, was mit dem von Fremy Angegebenen nicht übereinstimmte, so mußten die Verbindungen der Antimonsäure mit dem Kali und Natron noch ein Mal ausführlicher bearbeitet werden.

Es wäre sehr wünschenswerth gewesen, hätte diese Arbeit eine einfachere Methode, das Antimon zu bestimmen und dasselbe von andern Körpern zu trennen, hervorgeufen, indem es meine Absicht war, dabei die unangenehme Anwendung des Schwefelwasserstoffs entbehrlich zu machen. Es ist mir diess jedoch nicht gelungen, und ich kann nur zu der von Hrn. H. Rose angegebenen Methode etwas hinzufügen, was letztere bequemer und genauer macht.

Mit Uebergangung aller vergeblichen Versuche, welche die Vermeidung des Schwefelwasserstoffs bezweckten, erwähne ich hier nur des einen, weil er Aufschluß über eine Fehlerquelle geben kann, die sich bei der Analyse von Antimon enthaltenden Körpern darbieten kann.

Die Antimonsäure ist in Salpetersäure fast unlöslich, besonders wenn sie mit dieser zur Trocknifs eingedampft, und das Geglühte mit starkem Spiritus versetzt wird. Behandelt man nun die lufttrocknen antimonsauren Salze auf

1) Schweigger 6, 144.

2) Journal f. pract. Chemie 1845, I, 293.

die eben angegebene Art, so kann allerdings eine Flüssigkeit erhalten werden, die mit Schwefelwasserstoff geprüft, kein Schwefelantimon erzeugt. Dagegen hat die zurückgebliebene Antimonsäure nicht unbedeutende Mengen der Base zurückgehalten, so daß z. B. die Antimonsäure, welche aus dem antimonsauren Kupferoxyd durch Behandlung mit Salpetersäure abgeschieden wird, einen deutlichen Stich ins Blaue von zurückgehaltenem Kupferoxyd zeigt, welcher selbst durch wiederholtes Digeriren mit Salpetersäure nicht verschwindet.

Hierdurch aufmerksam gemacht, untersuchte ich noch ähnliche Verbindungen, welche bisher für reine Antimonsäure gehalten worden sind, und gebrauchte dabei die Vorsicht, die Verbindungen, aus denen die Antimonsäure abgeschieden werden sollte, anstatt sie mit Salpetersäure zu digeriren, in starker Salzsäure aufzulösen, und dann die Auflösung so lange mit Wasser zu vermischen, bis kein Niederschlag mehr entstand. Denn sobald die Antimonsäure in diesem Falle noch einen Theil der Base zurückhält, so kann man dies Verhalten nicht davon herrührend annehmen, daß die Salpetersäure in dem vorigen Falle auf das trockne antimonsaure Salz nicht vollständig zersetzend gewirkt habe.

Wurde die Antimonsäure auf diese Weise aus dem antimonsauren Zinkoxyd und Kupferoxyd abgeschieden, so enthielt sie noch 1 Proc. von ihrer Base.

Antimonsaures Natron, auf dieselbe Weise behandelt, gab einen flockigen, sich rasch absetzenden Niederschlag, welcher auf einem Filtrum mit einer Mischung von Alkohol und Wasser (denn mit bloßem Wasser lief er trübe durch dasselbe und verstopfte es zuletzt) ausgewaschen wurde, bis er vollständig von dem Chlornatrium befreit war. Getrocknet war es ein schneeweisses leichtes Pulver, welches man füglich für reine Antimonsäure ansehen konnte. Nichtsdestoweniger enthielten 1,060 Grm. davon in 100 Theilen, indem sie mit Salmiak geglüht wurden, worauf das Natron aus dem Chlornatrium berechnet wurde:

		Sauerstoff.
Natron	1,04	
Antimonsäure	78,91	17,67
Wasser	20,05	17,77
	100,00.	

Eben so wenig frei von Alkali sind zwei schon sehr lange bekannte Verbindungen, das *antimonium diaphoreticum ablutum*, welches erhalten wird, wenn antimonsaures Kali mit Schwefelsäure oder Essigsäure digerirt wird, und die Perlenmaterie oder *materia perlata*, erhalten durch Fällung einer Auflösung von antimonsaurem Kali mit Säuren. Beide wurden von Berzelius für reines antimonsaures Hydrat gehalten, denn er bestimmte aus ihnen den Wassergehalt desselben. Aber in drei Analysen, fand ich, daß der Gehalt an Kali zwischen 1 und 3 Procent schwanken könne.

Dieser Gehalt an Alkali kann nach meinen Versuchen durch die stärksten Säuren nicht von der Antimonsäure getrennt werden; man kann diese Niederschläge mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen und die Hitze dabei so steigern, daß jene sich zu verflüchtigen anfängt, stets bleibt die Antimonsäure mit dem Alkali vereinigt.

Hiermit scheint es bewiesen, daß sich die Antimonsäure durch sonst so kräftige Reagentien nicht von den Basen, mit denen sie einmal verbunden war, vollständig trennen läßt, und daß jede auf die eben besprochene Weise unternommene Bestimmung und Trennung einen nicht geringen Fehler erzeugen muß, um so mehr, als bei einer Säure, welche 5 Atome Sauerstoff enthält, schon ein kleiner Fehler in der procentischen Zusammensetzung große Differenzen in der rationellen Zusammensetzung hervorruft.

Erst mit Hülfe von Schwefelwasserstoff, im Verein mit einer starken Säure, ist man im Stande, die Verbindungen, von welchen hier die Rede ist, zu zerlegen.

Alle antimonsauren Salze lösen sich leicht und vollständig in Salzsäure auf, sofern sie noch nicht bei 100° getrocknet und ihre Basen in dieser Säure löslich sind.

Zu dieser Auflösung setzt man gleich so viel Wasser, als nöthig ist, die Säure zu verdünnen. Es entsteht dann zwar ein Niederschlag von Antimonsäure verbunden mit etwas Base in reichlicher Menge, aber der flockige und höchst lockere Niederschlag wird viel leichter in Schwefelantimon verwandelt, als sich Schwefelantimon in einer sehr sauren klaren Lösung bildet, selbst wenn nach und nach Wasser hinzugefügt wird; außerdem setzt sich das auf letztere Weise entstandene Schwefelantimon so fest an die Wände der Gefäße an, daß man es nie vollständig auf ein Filtrum bringen kann. Weinsteinsäure, wodurch beides erreicht worden wäre, war nicht anwendbar, weil sie die spätere Bestimmung der Basen sehr erschwert hätte.

Nach dem Trocknen des Schwefelantimons bei 100° wurde nun nicht ein kleiner Theil desselben der weiteren Untersuchung unterworfen, sondern die ganze Menge, so viel sich mit Leichtigkeit vom Filter loslösen liefs.

Ich habe aufer dem schon bekannten noch zwei Wege kennen gelernt und angewendet, das Schwefelantimon näher zu bestimmen, und bediente mich also folgender drei Methoden:

- 1) Die Methode von Hrn. H. Rose, bei welcher das Schwefelantimon mit Wasserstoffgas reducirt und als Antimon gewogen wird.
- 2) Das Schwefelantimon wird in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt, und als reines Schwefelantimon SbS^3 gewogen.
- 3) Es wird das Schwefelantimon einer Temperatur von $200^{\circ} - 230^{\circ}$ C. längere Zeit ausgesetzt und dann ebenfalls als Schwefelantimon gewogen.

Die erste von den bisher angegebenen, wohl die genaueste Methode ist gleichwohl eine solche, welche nur ein annäherndes Resultat zuläfst, da leicht ein Verlust von $\frac{1}{4}$ bis 1 Proc. eintreten kann.

Ich bediente mich dazu einer solchen Kugelhöhre, bei welcher an die Kugel eine ziemlich enge Röhre und auf

der andern Seite eine möglichst weite eingesetzt war, wodurch das Füllen der Kugel wesentlich erleichtert wird. Für diesen Zweck war eine zweite trockne Röhre vorbereitet, welche oben etwas trichterartig erweitert und unten mit einem Kork verschlossen werden konnte; sie paßte gut in das weite Ende der Kugelhöhre. In diese Füllungs- röhre wurde das schnell zerkleinerte bei 100° getrocknete Schwefelantimon gebracht, der Kork abgezogen, und dann dieselbe in wagerechter Lage behutsam in die Kugelhöhre geschoben, bis ihre Mündung in die Kugel reichte; als- dann bewirkte man durch gelindes Klopfen die Entleerung des füllenden Rohres. Man erspart auf diese Weise das höchst lästige Reinigen der Kugelhöhre von dem anhaften- den Schwefelantimon; ja oft gelingt dieß nicht vollständ- igit, so lange das Schwefelantimon noch keine Feuchtig- keit angezogen hat.

Sobald die Kugel in einer Atmosphäre von Wasser- stoffgas bei der niedrigsten Temperatur einer Berzelius- lampe erhitzt wird, bemerkt man in dem engen Ende des Kugelrohrs, welches nicht mit dem Gasentwicklungsappa- rat in Verbindung steht, einen schwarzen Anflug, von dem sich der Schwefel wegtreiben läßt, ohne daß dieser An- flug bei dieser Hitze nun selbst wieder flüchtig ist. Es ist dieß offenbar Schwefelantimon, welches durch das gas- förmige Entweichen des Schwefels mit fortgerissen worden ist. Dieß Sublimat kann deswegen noch nicht von zer- setztem Antimonwasserstoff herrühren, weil zu seiner Bil- dung die Temperatur einerseits noch zu niedrig, anderer- seits der Vorgang ganz derselbe ist, wenn statt Wasser stoffgas ein Strom von Kohlensäure angewendet wird, in welchem Fall sich kein Antimonwasserstoffgas bilden kann. Dieß letztere bildet sich jedoch in bedeutender Menge, wenn die Hitze gegen das Ende der Operation hin gesteigert wird, was zur vollständigen Reduction des Schwe- felantimons aber durchaus erforderlich ist.

Da dieser flüchtige Körper erst bei einer hohen Tem- peratur gebildet worden ist, so ist einleuchtend, daß er

dadurch nicht zersetzt werden kann, wenn das enge Ende der Kugelhöhre an einigen Stellen zur Rothglühhitze erwärmt wird, und daß es die Hauptursache eines nicht ganz kleinen Fehlers ist.

In einem Porcellantiegel mit durchbohrtem Deckel kann diese Reduction noch ungenauer werden, wenn durch das gasförmige Entweichen des Schwefels noch nicht reducirtes Schwefelantimon durch den Verschluss des Tiegels hindurchgerissen wird. Es setzt sich dann in diesem Falle an der äußern Seite des Tiegels als ein weißer Anflug an. Ganz genau dagegen ist die zweite oben schon erwähnte Methode, Kohlensäure über das in einer Kugelhöhre befindliche Schwefelantimon zu leiten, wodurch man ein von Schwefel nicht verunreinigtes Schwefelantimon erhält, welches durch die Kohlensäure vor Oxydation geschützt ist. Man muß wie vorher zuerst eine schwache Hitze anwenden, und zuletzt nur eine so starke, daß das Schwefelantimon zwar nicht schmilzt, aber eine blasige Oberfläche zeigt.

Von der Genauigkeit dieses Verfahrens überzeugte ich mich auf die Weise, daß ich das Kugelrohr, welches dabei angewendet wurde, in eine zwei Fuß lange enge Röhre endigen ließ. In diese wurde bis 7-Zoll hinter die Kugel Schwefelantimon gerissen, von da an war die Röhre rein geblieben. Denn das Schwefelantimon verflüchtigt sich erst bei einer höheren Temperatur, indem es dabei ein oranienrothes Gas bildet, welches sich in der langen Röhre als eben so gefärbter Beschlag wieder ansetzt.

An Genauigkeit läßt diese Methode nichts zu wünschen übrig, wohl aber an Leichtigkeit der Anwendung, denn sie nimmt die Aufmerksamkeit fast noch mehr in Anspruch, als die vorher beschriebene. Jedoch kommt man auf folgende Weise leicht zu demselben Resultat:

Das wohlgetrocknete Schwefelantimon wird, so viel es angeht, vollständig in einen gewogenen Porcellantiegel mit Deckel geschüttet, gewogen, und nur so lange einer

Temperatur von 200° bis 230° C. im Luftbade ausgesetzt, bis kein Schwefel mehr am Deckel des Tiegels zu bemerken ist, und das Gewicht des Tiegels constant gefunden wird, nachdem man ihn zwischen jeder Wägung wieder eine halbe Stunde lang der erwähnten Hitze ausgesetzt hat.

Das Schwefelantimon kann diese Hitze sogar noch in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft ertragen, wenn es von den 2 Atomen Schwefel schon befreit ist, welche es bei erhöhter Temperatur verliert ohne sich zu oxydiren. Man muß aber die Temperatur des Luftbades erniedrigen, wenn man einen Tiegel zum Wiegen herausnehmen will, weil es sich leicht ereignen kann, daß sich der noch nicht verjagte Schwefel durch zu frühes Oeffnen des Tiegels bei dieser Temperatur entzündet, wodurch ein Verlust an Schwefelantimon unausbleiblich verursacht wird. Es ist natürlich, daß diese Operation, bei welcher man mehrere so gefüllte Tiegel zu gleicher Zeit behandeln kann, wenn nur das Luftbad groß genug war, in kürzerer oder längerer Zeit beendigt ist, je nach dem das zu analysirende Schwefelantimon mit wenig oder viel Schwefel gemengt ist. Um z. B. 2 Grm. Schwefelantimon, welche durch Fällung der Antimonsäure mit Schwefelwasserstoff entstanden sind, auf diese Weise von dem Schwefel zu befreien, der sich durch erhöhte Temperatur daraus entfernen läßt, muß man das Luftbad während 24 Stunden auf der angegebenen Temperatur erhalten. Bedenkt man aber, daß diese Methode bei großer Genauigkeit und Einfachheit es erlaubt, das Schwefelantimon ganz sich selbst zu überlassen, während die andern Methoden innerhalb 6 Stunden die ungetheilte Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, so wird man dieser gewiß gern den Vorzug einräumen.

Die Verbindungen der Antimonsäure mit den Alkalien endlich wurden mit vielem Vortheil und Ersparnis an Zeit durch Glühen mit Salmiak analysirt, welche Methode von Hrn. H. Rose in Pogg. Ann. Bd. 73, S. 582 beschrieben ist.

Bei der Darstellung der antimonsauren Salze stiefs ich auf Schwierigkeiten, welche ich hier in der Kürze erwähne. Das aufgelöste antimonsaure Kali nämlich, welches nach der Vorschrift von Berzelius erhalten wird, giebt, wie Fremy gezeigt hat, mit allen löslichen Kalisalzen einen flockigen Niederschlag, der sicherlich auch mit anderen Metallsalzen gebildet werden, und deren Niederschläge mit antimonsaurem Kali verunreinigen wird. Mehr Aussicht auf Erfolg gewährte das körnige antimonsaure Kali von Fremy, wenn gröfsere Quantitäten davon zu erhalten nicht so schwierig wäre.

Dagegen ist es leicht, sich grofse Quantitäten von antimonsaurem Natron zu verschaffen, welches durch seinen krystallisirten Zustand Reinheit und eine bestimmte Zusammensetzung verbürgt.

In Folge seiner Schwerlöslichkeit versuchte ich durch Zusammenreiben desselben mit anderen Salzen, und Befechten mit Wasser einen Austausch hervorzubringen, aber die Zersetzung ist nicht vollständig.

In kaltem Wasser ist das antimonsaure Natron fast unlöslich; in heifsem löst es sich nur sehr wenig, etwas leichter als Gyps. Durch mehrere Versuche, die aber nicht ganz genau sind, bei welchen das Salz in einer gemessenen Quantität Wasser aufgelöst wurde, fand ich, dafs sich ein Theil davon in ungefähr 350 Theilen kochenden Wassers löse, während Gyps erst in 400 Theilen löslich ist.

Wenn es auch im ersten Augenblicke abschreckend erschien, mit so grofsen Quantitäten Wasser zu arbeiten, so gab es doch keinen anderen Weg, nach ganz bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Salze zu erhalten; ebenso war bei diesem Verfahren noch am meisten Hoffnung vorhanden, krystallisirte antimonsaure Salze bilden zu können, wenn in der grofsen Menge Wasser hinreichend viel von der neu entstandenen Verbindung aufgelöst bliebe.

Die folgenden Salze wurden also so dargestellt, dafs zuerst abgewogene Quantitäten von antimonsaurem Natron, auf das feinste gepulvert, in einer Silberschale, die 80 Un-

zen Wasser halten konnte, aufgelöst wurden. War die Lösung klar, so wurde sie in ein Gefäß gegossen, worin sich eine abgewogene Quantität des zu fällenden Salzes in wenig Wasser gelöst befand. Beide Lösungen wurden gut vermischt, und, sobald nach mehreren Tagen sich keine Krystallisation zeigte, der gebildete Niederschlag so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser die nun mit dem Natron verbundene Säure durch Reagentien nicht mehr zu erkennen war.

Diese Salze enthalten alle chemisch gebundenes Wasser in beträchtlicher Menge; die krystallisirten weit mehr als die amorph.

Sie enthalten alle eine geringe Menge Natron; ich habe mich überzeugt, daß es nicht davon herrührt, daß antimonisches Natron sich aus seiner heißen Lösung schon ausgeschieden hätte, ehe die Zersetzung mit dem hinzugefügten Metallsalz vor sich gegangen. Denn eine solche Lösung kann filtrirt werden ohne sich zu trüben; indessen wurde sie jedes Mal zur noch größeren Sicherheit vor ihrer Vermischung in ein Glas gegossen, und nur dann angewendet, wenn sie sich vollkommen klar zeigte. Sie war nur selten getrübt, stets aber dann, wenn viel mehr antimonisches Natron hinzugefügt worden, als das Wasser aufzulösen im Stande war.

Die antimonischen Salze, das antimonische Natron ausgenommen, geben, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet worden sind, bei 100° schon ziemlich viel ihres Wassergehaltes ab und enthalten bei 300° C. getrocknet noch nahe 1 Atom oder vielmehr $1\frac{1}{2}$ Atom davon, welches sie erst beim Glühen verlieren, indem sie dabei, wie Berzelius zuerst bemerkt hat, eine Feuerscheinung zeigen, ohne dadurch einen wesentlichen Verlust an Gewicht zu erleiden. Diese merkwürdige Thatsache, welche Fremy auch schon bei den antimonischen Alkalien beobachtet hat ¹⁾ kann zu der Annahme veranlassen, daß in den antimonischen Salzen 2 Atome Base gegen 1 Atom der Säure enthalten sind,

1) Journ. für pract. Chemie Bd. 34, S. 298.

wenn man nämlich das eine Atom Wasser, welches noch bei 300° in den Salzen enthalten ist, für basisches Wasser hält. Da die meisten der untersuchten antimonsauren Salze bei 100° C. noch 2 Atome Wasser zurückhalten, so könnte man mit demselben Rechte in denselben bei 200° 3 Atome Base annehmen.

Die alkalischen und Erdsalze, die antimonsaure Magnesia ausgenommen, welche schwarzgrau wird, behalten ihre weisse Farbe, die gefärbten färben sich dunkler.

In heissem Wasser sind sie alle schwer löslicher, als das antimonsaure Natron, da sie mit demselben bereitet sogleich als amorphe Niederschläge sich ausgeschieden haben. Nur die antimonsaure Magnesia ist vielleicht eben so löslich, da einige Zeit vergeht, ehe sie sich abscheidet.

Werden die amorphen Salze im trocknen Zustande mit Wasser oder Salzsäure übergossen, so knistern sie.

Ihre Zusammensetzung läßt sich nicht durch die einfachste Formel ausdrücken, da sie alle etwas basischer Natur sind.

Antimonsaures Natron.

Dieses Salz entsteht bei der Einwirkung des löslichen antimonsauren Kalis auf ein Natronsalz. Nach Fremy fällt es sogleich in kleinen Krystallen nieder, wenn es durch körniges antimonsaures Kali gebildet wird; bei der Anwendung des gummiartigen Salzes geschieht der Niederschlag langsam, ist erst amorph, und ändert sich erst nach längerer Zeit in Krystalle um.

Große Mengen davon bereitete ich auf die Weise, daß das Waschwasser des durch Verpuffung mit Salpeter entstandenen antimonsauren Kalis, von dem angeführt wird, daß es nur wenig gelöstes antimonsaures Salz enthalte, welches jedoch sehr viel davon aufgelöst hat, mit einem Natronsalz versetzt wurde. Die gebildeten Krystalle schienen oft ziemlich groß zu seyn, zeigten sich aber bei näherer Besichtigung mit der Lupe als Gruppierungen mehrerer Individuen zu ganz feinen dünnen Tafeln. Auf diese Weise erhielt ich die ganze Menge des schon gelösten antimon-

sauren Kalis durch Zusatz eines Natronsalzes als krystallisiertes antimonsaures Natron.

Im luftleeren Zustande, über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet enthält es $23\frac{1}{2}$ Proc. Wasser. Bei 200° verliert es $17\frac{1}{2}$ Proc. bei 300° $20\frac{1}{2}$ Proc., der Rest Wasser wird erst durch Glühen ausgetrieben.

Es zeigte sich in 3 Analysen in 100 Theilen zusammengesetzt:

	I. 2,943 Grm. Sauerst.	II. 1,461 Grm. Sauerst.	III. 2,239 Grm. Sauerst.
Natron	12,77 (3,27)	12,73 (3,25)	12,59 (3,24)
Antimonsäure	63,20 (14,95)	63,73 (15,07)	63,81 (15,08)
Wasser	23,71 (21,33)	23,54 (20,92)	23,60 (20,93)
	<u>99,68</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Die Analyse I. wurde auf nassem Wege gemacht, bei II. und III. das Natron durch Glühen mit Salmiak bestimmt. Im Betreff des angewandten antimonsauren Natrons bemerke ich, daß jedes auf verschiedene Weise bereitet war.

Die Analyse III. stimmt vollständig mit einer Analyse von Hr. R. Weber, welche in Pogg. Ann. Bd. 73, S. 582 zu finden ist.

Nach Fremy hingegen besteht das antimonsaure Natron aus:

Natron	11,9
Antimonsäure	64,2
Wasser	<u>23,9</u>
	100,0.

Während sich in diesem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 5:1 verhält, so verhält er sich in meinen Analysen 4,6:1.

Fremy hat jedoch nicht angegeben, wie er die Trennung und Bestimmung der Antimonsäure gemacht hat; jedenfalls war ihm damals das so einfache Verfahren, antimonsaure Alkalien mit Salmiak zu glühen, noch nicht bekannt.

Um alle Zweifel über eine mögliche stätige Verunreinigung des antimonsauren Natrons zu beseitigen, bereitete

ich aus Goldschwefel SbS^5 und kaustischem Natron ein mit Schwefel gemengtes antimonsaures Natron, löste es bei der Siedhitze in Wasser auf, filtrirte und liefs die klare Lösung 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich der gröfste Theil in den gewöhnlichen nur unter dem Mikroskop zu erkennenden Krystallen ausgeschieden hatte. Das Wasser wurde abgegossen und konnte nun zu einem zweiten und dritten Male zum Auflösen von antimonsaurem Natron dienen. Diese Auflösungen wurden zu den schon gebildeten Krystallen hinzugefügt; sie vergrößerten die schon gebildeten Krystalle so außerordentlich, dafs ich schon am dritten Tage lauter schön gebildete Individuen von der Gröfse eines grofsen Stecknadelknopfes erhielt, ausgezeichnet durch den Glanz ihrer Flächen, welche es möglich machten, sie schon unter einer Lupe als vollkommen reguläre Octaëder zu erkennen, was auch von Hrn. G. Rose bestätigt worden ist, der die Winkel dieser Octaëder gemessen hat.

Ihre Zusammensetzung ergab ein vollständig übereinstimmendes Resultat mit der Analyse III. Es gaben nämlich 1,989 Grm. von diesem schön krystallisirtem Salz eine Zusammensetzung von:

Natron	12,51
Antimonsäure	63,61
Wasser	23,88
	<hr/> 100,00.

Es ist schon eine längere Zeit bekannte Thatsache, dafs das geglühte antimonsaure Natron mit Säuren übergossen braust, indem es dabei Kohlensäure entwickelt. Diese Kohlensäure war mit einer Menge Natron verbunden, welche durch das Glühen erst frei geworden ist, denn das ungeglühte Salz entwickelt keine Spur von Kohlensäure. Da aber das Natron ohne Wasser nicht bestehen kann, so hält es beim Glühen Wasser zurück. Man erhält also bei der ersten Wägung nach dem Glühen scheinbar weniger Wasser als das Salz in der That enthält. Aber auch das Natronhydrat ist nicht beständig, es zieht Kohlensäure aus der Luft an; ist es damit gesättigt, so geht durch das Glühen zwar

alles Wasser fort, dafür ist aber Kohlensäure zum Natron getreten, und nun erhält man bei den nächsten Wägungen noch weniger Wasser, da das Atomgewicht der Kohlensäure schwerer ist als das des Wassers.

Will man also den Wassergehalt des antimonsauren Natrons genau bestimmen, so muß man dasselbe erst in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder mit trockenem kohlensaurem Ammoniak glühen, und dann die Quantität des freigewordenen Natrons bestimmen, woraus man wieder berechnen kann, wie viel Kohlensäure das Salz angezogen hat. Unterläßt man diese Bestimmung, so wird man bei allen wasserhaltigen antimonsauren Alkalien, welche durch Glühen mit Salmiak analysirt werden, zuviel Antimonsäure und zu wenig Wasser erhalten, da die Antimonsäure durch den Verlust aus dem Gewicht des Wassers und des Alkalis bestimmt wird.

I. 2,812 Grm. antimonsaures Natron verloren in einem Strom von Kohlensäure beim Glühen 22,90 Proc. Wasser.

Das trockne antimonsaure Natron wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser brauste mit Chlorwasserstoffsäure und gab 0,063 Grm. Chlornatrium. Diefs entspricht 1,17 Proc. Natron und 0,82 Proc. Kohlensäure. Diese 0,82 Proc. sind noch zu dem Gewicht des gefundenen Wassers hinzuzufügen, man erhält also 23,72 Proc. Wasser.

II. 2,224 Grm. antimonsaures Natron, mit trockenem kohlensaurem Ammoniak geglüht, gaben auf dieselbe Weise: 1,12 Proc. Natron.

Es ist hiermit bewiesen, daß immer eine bestimmte Menge Natron durch das Glühen frei wird. Das geglühte und ausgewaschene antimonsaure Natron zieht dann keine Kohlensäure mehr an.

Wir haben oben gesehen, daß in drei Analysen des antimonsauren Natrons ein Verhältniß zwischen dem Sauerstoff der Base und dem Sauerstoff der Säure stattfand, welches nicht dem Verhältniß 1:5 entsprach. Bringen wir jetzt die Quantität des ausgezogenen Natrons in Rech-

nung bei der Analyse I des antimonsauren Natrons, so erhalten wir

Natron	11,60 (12,77 — 1,17)	Sauerstoff	2,97
Antimonsäure	63,20	„	14,95

oder den Zustand des antimonsauren Natrons, in welchem sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure ziemlich genau wie 1:5 verhält, welchen wir den neutralen nennen wollen.

Bevor ich diese Thatsache gefunden hatte, waren mehrere krystallisirte Salze der Antimonsäure von mir untersucht worden, und, da sie alle in ihrer Zusammensetzung kein Verhältniß gaben, welches füglich für das neutrale angesehen werden konnte, so entstand die Vermuthung, daß das Atomgewicht des Antimons zu hoch sey.

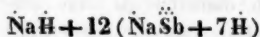
Unter diesen Umständen mußte diese Vermuthung jedoch verschwinden, da das krystallisirte wasserhaltige antimonsaure Natron durch Glühen und Auswaschen in ein Salz verwandelt wird, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base in einem ganz einfachen Verhältniß steht, und welches sich sowohl durch seine Unauflöslichkeit in Säuren, als auch dadurch als eine sehr charakteristische Verbindung erweist, daß es unter dem Mikroskop ebenfalls krystallisirt erscheint. Nimmt man aber das Atomgewicht des Antimons so an, daß das gewöhnliche krystallisirte wasserhaltige antimonsaure Natron neutral genannt werden muß, wie soll man dann die durch Glühen und Auswaschen desselben entstandene Verbindung nennen? Sie würde dann eine in demselben Verhältnisse saure Verbindung bilden müssen, wie jene jetzt eine basische ist.

Aber der beste Beleg für die Richtigkeit des Atomgewichts sind die zahlreichen Analysen, welche von mir auf die verschiedenste Art angestellt worden sind. Wäre das Atomgewicht des Antimons nicht ganz richtig, so mußte die Bestimmung der Antimonsäure, wenn sie durch Reduction des Schwefelantimons mit Wasserstoff erhalten ist, bedeutend von einer solchen abweichen, bei welcher sie aus dem erhaltenen Gewicht Schwefelantimon berechnet

ist; beide wiederum müßten bedeutend von den Resultaten variiren, in welchen die Antimonsäure durch den Verlust bestimmt wurde.

Es fragt sich jetzt, welcher Formel das basische antimonsaure Natron am Besten entspreche? Schon aus dem früher Gesagten geht hervor, daß dieses Salz, und von den folgenden werde ich ganz das nämliche Verhalten beweisen, nach der Formel $\text{NaH} + x(\text{NaSb} + 7\text{H})$ zusammengesetzt seyn müsse, für welche nur noch der Werth von x zu bestimmen ist.

Die Menge Natron, welche sich ausziehen läßt, ist zwar ungefähr $\frac{1}{11}$ von der ganzen Menge desselben, und danach würde die Formel $\text{NaH} + 10(\text{NaSb} + 7\text{H})$ geschrieben werden, aber aus Gründen, auf welche ich bei der Baryterde weitläufiger zurückkommen werde, und deshalb, weil das geglähte antimonsaure Natron in Wasser nicht absolut unlöslich ist, ein kleiner Theil davon also mit dem abfiltrirten kohlensauren Natron gewogen worden ist, schreibe ich die Formel des lufttrocknen oder des bei 100° getrockneten Salzes:



welche, wie man sieht, sehr gut mit den gefundenen Mengen übereinstimmt.

	Gefunden:	Berechnet:
Natron	12,77	12,67
Antimonsäure	63,20	63,41
Wasser	23,70	23,92
	<hr/> 99,67	<hr/> 100,00

Bei 200° hat es d. Zusammensetzung: $\text{NaH} + 12(\text{NaSb} + 3\text{H})$
 bei 300° " " " " $\text{NaH} + 12(\text{NaSb} + \text{H})$

Bevor wir uns jetzt zu dem antimonsauren Kali wenden, muß noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht werden, der vielleicht von Vorthail für die quantitative Chemie seyn kann. — Glüht man antimonsaures Natron, ohne es mit so viel Kohlensäure in Berührung zu bringen, daß

dafs das freiwerdende Natron sich damit sättigen kann, und bringt es dann auf ein Filtrum, so geht, selbst wenn noch so lange ausgewaschen wird, immer etwas antimonsaures Natron trübe mit durch das Filter, wahrscheinlich deshalb, weil das geglühte neutrale antimonsaure Natron etwas in dem ausgeschiedenen kaustischen Natron löslich ist. Leitet man aber Kohlensäure zu dem geglühten Salz, oder glüht es mit trockenem kohlensaurem Ammoniak, so wird es in kaltem Wasser so ziemlich unauflöslich. Die zurückgebliebene Menge ist dann neutrales antimonsaures Natron, aus dessen Gewicht das Antimon leicht und unmittelbar berechnet werden kann.

Antimonsaures Kali.

Dieses Salz wurde nach der Vorschrift von Berzelius und nach der der preussischen Pharmacopoe dargestellt, indem 1 Theil fein gepulvertes Antimon mit 3 Theilen Salpeter detonirt und die erhaltene Masse sorgfältig ausgesüfst wurde. Es war so zusammengesetzt, wie Berzelius und Fremy es angegeben haben, denn ich fand in 2 Analysen durch Glühen mit Salmiak

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Kali	21,21	3,59	21,29	3,61
Antimons.	78,79	18,64	78,71	18,62
	100,00		100,00,	

in welchen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1:5,19 und wie 1:5,05 verhält.

Es wurde 6 Stunden in einer grossen Platinschale stark mit Wasser gekocht, und das verdampfte Wasser ersetzt. Nach dieser Zeit hatte es sich nicht vollständig aufgelöst, und wurde als milchichte Flüssigkeit in ein gut verschließbares Gefäß gegossen, damit sich das Nichtgelöste absetze, das Gelöste aber sicher vor jeder Veränderung durch die Kohlensäure der Luft geschützt war.

Das Nichtgelöste wurde zwischen Löschpapier getrocknet, und mäßig erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme stattfand; es röthete schwach das befeuchtete blaue Lackmus-

papier, während sonst antimonsaures Kali stets etwas alkalisch reagirt.

0,84 Grm. gaben in 100 Theilen durch die Analyse mit Salmiak:

Kali	15,79	Sauerstoff	2,67
Antimonsäure	84,21	"	19,92
	100,00.		

Da das Verhältniß des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure 1:7,46 ist, so entspricht die Verbindung der Formel $K^2\ddot{S}b^3$.

Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, und es bleibt daher in der Auflösung des antimonsauren Kalis zurück, welche in diesem Falle, wie Fremy gezeigt hat, einen sehr leichten flockigen Niederschlag mit löslichen Kalisalzen bildet, von dem ich vermuthete, daß er von der Verbindung $K^2\ddot{S}b^3$ selbst gebildet wurde, indem sie sich in den zugesetzten Kalisalzen ausscheidet. Eine Analyse erhebt diese Vermuthung zu noch größerer Wahrscheinlichkeit, obgleich mir nur wenig von der Verbindung zu Gebote stand.

Zu diesem Ende versetzte ich eine klare Auflösung von antimonsaurem Kali mit reinem schwefelsaurem Kali, und kochte es einige Zeit, wodurch die Ausscheidung beschleunigt wird. Der Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt, und zwischen Löschpapier ausgepresst und getrocknet, weil er sich nicht aussüßen läßt. Er enthielt keine Schwefelsäure mehr und war zusammengesetzt aus:

Kali	15,41	Sauerstoff	2,61
Antimons.	84,59	"	20,20

oder ebenso, wie das eben besprochene $K^2\ddot{S}b^3$.

So gering auch die Menge war, welche zur Analyse angewendet wurde (sie betrug nur 0,162 Grm.) so läßt die Anwendung des Salmiaks dennoch eine sehr große Genauigkeit zu, weshalb man dieser Analyse im Verein mit der vorigen immer einiges Vertrauen schenken darf. Jedenfalls beweisen beide, daß von dem zweifachsauren Salze,

für welche diese Verbindungen von Fremy gehalten worden sind, hier nicht die Rede seyn kann. Die Zusammensetzung eines zweifachsauren Salzes konnte nun nur noch die Verbindung zeigen, welche nach Berzelius erhalten wird, wenn man einen langsamen Strom von Kohlensäure in eine Auflösung von antimonsaurem Kali leitet, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Ebenso wenn man diese Lösung so lange mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, als diese in der Lösung noch einen Niederschlag hervorbringen. Das Letztere kann aber nicht richtig seyn, denn wird durch eine klare Auflösung von antimonsaurem Natron Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet, der gebildete Niederschlag abfiltrirt, so erhält man durch verdünnte Säuren in der abfiltrirten Flüssigkeit noch immer einen Niederschlag, der mithin von anderer Beschaffenheit ist, als die mit Kohlensäure gefällte Verbindung, und zu den Niederschlägen gehört, die zum grössten Theil aus Antimonsäure mit etwas Alkali verbunden bestehen, und von denen oben schon Mehreres gesagt ist.

Das von Berzelius für saures antimonsaures Kali gehaltene Salz ist ein blendend weisses Pulver, welches nach Berzelius Angabe 12,29 Proc. Wasser enthält, welches mit 12,99 Proc., welche von mir gefunden sind, so übereinstimmt, dafs man von der Identität der Verbindung, welche von Berzelius erhalten wurde, mit der von mir dargestellten überzeugt seyn kann. Durch Glühen mit Salmiak wurde seine Zusammensetzung bestimmt.

1,853 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben

Kali	13,62	Sauerstoff	2,31
Antimonsäure	73,09	„	17,29
Wasser	12,99	„	11,54

Welche Zusammensetzung genau der Formel $\text{K}^2\text{Sb}^3 + 10\text{H}$ entspricht.

Hiermit ist bewiesen, dafs das für zweifachsaures antimonsaures Kali angesehene Salz nur ein anderthalbfachsaures ist; dafs sich beim Auflösen des geglühten antimon-

sauren Kalis stets diese Verbindung bildet; dafs sie eine sehr beständige Verbindung ist, da wir sie sowohl durch Auflösen des geglühten antimonsauren Kalis, als auch durch Fällung einer Auflösung desselben durch Kohlensäure erhalten.

Wir wenden uns jetzt wieder zu den Eigenschaften der Auflösung des antimonsauren Kalis, welche von dem anderthalbfach sauren antimonsauren Kali abfiltrirt worden war. Dieselbe wurde in einer Platinschale zur Trockniß eingedampft, wobei sie die bekannte Erscheinung zeigte, dafs sie vor der vollkommenen Trockniß eine gummiartige durchsichtige Masse bildete. Das trockene Salz enthält 22,4 Proc. Wasser, welche aber nicht durch unmittelbares Glühen erhalten werden können, weil es, nach Art des antimonsauren Natrons, entweder Wasser zurückhält, oder Kohlensäure anzieht, so dafs man immer nur 21,8 Proc. angegeben findet. Vor dem Glühen in Salzsäure geworfen, entwickelt es keine Kohlensäure, zum Beweise, dafs der ganze Gehalt an Kali noch mit der Antimonsäure chemisch verbunden ist. Wird es nun aber beim Zutritt der Luft geglüht, so wird Kali frei, welches schnell Kohlensäure anzieht, und dieselbe bei Berührung mit einer starken Säure wieder entwickelt.

Seine Zusammensetzung bestimmte ich durch zwei Analysen, indem ich das Salz so lange mit Stückchen von kohlensaurem Ammoniak glühte, bis es weder an Gewicht zu- noch abnahm, und dann den einen Theil davon auf den Gehalt an Kohlensäure, den andern auf den von Kali durch Glühen mit Salmiak untersuchte. Zu jenem Versuche wurden 2,61 Grm., zu diesem 1,665 Grm. angewandt und gefunden:

			Zusammensetzung d. wasserhaltigen Salzes.	
I		II		
Kohlens. Kali	2,38	Sauerstoff	Kali	18,03
Kali	21,44	„	3,63	Antimons. 59,57
Antimonsäure	76,18	„	18,02	Wasser 22,40
	100,00.			100,00.

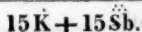
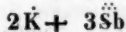
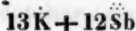
Also in der That neutrales antimonsaures Kali, wenn man das mit der Kohlensäure verbundene Kali in Abzug bringt; thut man dieses hingegen nicht, so erhält man eine Zusammensetzung, die der des gewöhnlichen antimonsauren Natrons vollständig analog ist, wie folgendes zeigt:

Kohlensäure	0,76	Sauerstoff	
Kali	23,06	"	3,91
Antimonsäure	76,18	"	18,02
	<u>100,00.</u>		

Anstatt, dafs sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1:5 verhalten sollte, verhält er sich wie 1:4,6 also gerade wie im antimonsauren Natron.

Die Quantität Kali, welche mit der Kohlensäure verbunden war, beträgt hier $\frac{1}{3}$ von der ganzen Menge desselben, so dafs wir die Formel $\dot{K}\dot{H} + 12(\ddot{K}\ddot{Sb} + 7\dot{H})$ erhalten, wenn wir den oben angegebenen Wassergehalt mit berechnen.

Das geglühte neutrale antimonsaure Kali zerfällt also durch Kochen mit Wasser in zwei Verbindungen, in eine saure und eine basische; addirt man die Formeln derselben zusammen, so erhält man wieder neutrales Salz:



Ich habe nicht untersucht, ob diese Zersetzung so vor sich geht, dafs gerade 1 Atom von dem basischen und 1 Atom von dem sauren Salz entsteht.

Es bleibt noch zu zeigen übrig, dafs das körnige antimonsaure Kali, dessen Bereitung Fremy angegeben hat, nicht die von demselben mitgetheilte Zusammensetzung hat, sondern eine dem basischen antimonsauren Kali und Natron analoge. Ich habe nie gröfsere Quantitäten davon bekommen können; jedoch zeigte das erhaltene Salz, die Eigenschaften, welche dadurch es wichtig machen, dafs es mit Kalisalzen keinen, mit Natronsalzen sofort einen krySTALLINISCHEN Niederschlag giebt. Die erstere Eigenschaft

rührt unstreitig daher, daß durch Schmelzen des antimon-sauren Kalis mit caustischem Kali eine Bildung des sauren Salzes unmöglich gemacht wird, indem gleich so viel Kali zum neutralen Salz hinzugefügt wird, um es in das basische zu verwandeln, in welchem Zustande die Verbindung der Antimonsäure mit den Alkalien nur möglich ist. In wiefern aber das körnige antimonsaure Kali die Eigenschaft bekommen hat, mit Natronsalzen sofort einen krystallinischen Niederschlag zu geben, während eine gewöhnliche Auflösung erst einen amorphen bewirkt, kann ich noch nicht angeben; jedenfalls läßt dieser Umstand sich durch das Fehlen des sauren Salzes in der Auflösung des körnigen nicht erklären, denn wenn man antimonsaures Kali noch Ein Mal mit Salpeter verpufft, so erhält man durch Auflösen der ausgewaschenen Masse auch eine Auflösung, welche sofort einen krystallinischen Niederschlag in Natronlösungen bewirkt, mit Kalisalzen jedoch den flockigen hervorbringt.

Ich fand das Salz zusammengesetzt, bei Anwendung von 1,082 Grm., welche bei 100° getrocknet 11,09 Proc. Wasser, beim Glühen 22,22 (nach Berechnung des vom Kali zurückgehaltenen Wassers) verloren; aus:

			berechnet.
Kali	18,32	Sauerstoff	3,10
Antimonsäure	59,56	"	14,09
Wasser	22,22	"	19,75
	<u>100,00.</u>		<u>100,00.</u>

Der Sauerstoff der Base verhält sich zu dem der Säure wie 1:4,54; also ist die Zusammensetzung des gelösten antimon-sauren Kalis ganz dieselbe, welche das körnige Salz besitzt, $\text{KH} + 12(\text{KSb} + 7\text{H})$.

Hr. Fremy giebt seine Zusammensetzung an:

	gefunden.	berechnet.
Antimons.	61,0	61,3
Kali	16,6	16,9
Wasser	21,6	21,8
	<u>99,2.</u>	<u>100,0.</u>

wofür die Formel $\text{SbK} + 7\text{H}$ passen würde.

Antimonsaure Baryterde.

Wird eine siedendheisse Lösung von antimonsaurem Natron in eine Lösung von Chlorbaryum gegossen, so erhält man sofort einen weissen flockigen Niederschlag, der sich ziemlich langsam absetzt. Vermischt man nur einige Tropfen der ersteren Lösung mit letzterer, so entsteht gar kein Niederschlag, indem die antimonsaure Baryterde in einem Ueberschuss von Chlorbaryum aufgelöst bleibt.

Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage längere Zeit bei einer Temperatur unter Null stehen, so setzen sich an die Wände des Gefässes ganz dünne Nadeln von antimonsaurer Baryterde an, die $\frac{1}{4}$ Zoll lang werden, und bei kleinen Erschütterungen sogleich zu Boden fallen, wo man sie unversehrt wiederfindet und durch Schlämmen von dem amorphen Niederschlage trennen kann. Um eine Analyse davon zu machen, erhielt ich leider eine nicht hinreichende Quantität. Hr. Wackenroder erhielt durch Anwendung von antimonsaurem Kali eine kleine Menge einer sehr feinen Salzirinde, welche aus rundlichen, zusammenhängenden, fischrogenähnlichen Körnern bestand, von denen er nicht mit Sicherheit angeben konnte, ob sie der Kohlensäure der Luft einen Antheil ihrer Entstehung verdanken.

Das amorphe Salz wurde so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die abgelaufene Flüssigkeit keine Chlorwasserstoffsäure mehr enthielt. Im Wasser ist es nicht ganz unauflöslich, denn das Aussüßwasser enthält mit Schwefelwasserstoff geprüft immer Antimonsäure, selbst wenn bei der Fällung Chlorbaryum im Ueberschuss angewendet worden war.

Im Platintiegel erhitzt, zeigt es eine ganz schwache Verglimmung, so dass schon Aufmerksamkeit dazu gehört, sie zu bemerken, und hat dann, wenn es über Schwefelsäure getrocknet war, 17,8 bis 18,2 Proc. Wasser verloren. Uebrigens ist zu bemerken, dass es beim Glühen et-

1) Arch. d. Pharmaz. Bd. 34, S. 275.

was Kohlensäure anzieht, und sich dabei wie die antimon-sauren Alkalien verhält.

Ich fand in 2 Analysen, indem die Antimonsäure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde, die Baryterde mit Schwefelsäure gefällt und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Natron als schwefelsaures Natron bestimmt wurde, folgende Zusammensetzung:

	I. 1,727 Grm.	II. 1,172 Grm.
	Sauerstoff.	Sauerstoff.
Baryterde	26,10 (2,72)	26,19 (2,73)
Natron	0,46 (0,12)	0,46 (0,12)
Antimonsäure	55,64 (13,16)	55,29 (13,06)
Wasser	17,80 (15,82)	17,80 (15,82)
	<u>100,00.</u>	<u>99,74.</u>

Hier verhält sich die Summe des Sauerstoffs der Basen zu dem der Antimonsäure gerade so, wie im gewöhnlichen antimon-sauren Natron.

Bei dem antimon-sauren Kali und Natron war es möglich gewesen, den Theil des Alkalis, welcher durch Glühen ausgeschieden worden war, direct zu bestimmen, weil derselbe Kohlensäure angezogen hatte. Bei diesem und den folgenden Salzen finden wir ganz dasselbe Verhältniß zwischen Base und Säure, ohne aber durch einen directen Versuch nachweisen zu können, daß ein Theil von der Baryterde, Kalkerde, Strontianerde etc. der entsprechenden antimon-sauren Verbindungen durch Glühen ausgeschieden sey. Denn diese Erden und wasserfreien Metalloxyde lösen sich nicht in Wasser auf, einige sogar schwer in Salzsäure, welche aber von der Verbindung selbst etwas auflöst.

Nach dem Vorgange der Verbindungen der Antimonsäure mit den beiden Alkalien haben wir aber keinen Grund mehr, zu zweifeln, daß in den Verbindungen der Antimonsäure mit den Erden und Metalloxyden ebenfalls ein Theil derselben durch Glühen sich ausscheidet. Die Verbindungen der Antimonsäure mit den alkalischen Erden verhal-

ten sich insofern beim Glühen wie die antimonsauren Alkalien, als sie auch etwas Kohlensäure anziehen können. Man kann also bei diesen Verbindungen nicht den Wassergehalt derselben unmittelbar durch Glühen finden. Indessen ist der Fehler, der dadurch begangen worden, außerordentlich gering. Bei allen andern antimonsauren Verbindungen, deren Basen beim Glühen das Wasser leicht verlieren, und keine Kohlensäure anziehen können, kann durchs Glühen der Wassergehalt mit noch größerer Genauigkeit gefunden werden.

Es ist aber nicht schwer, Formeln für die Verbindungen der Antimonsäure mit andern Basen zu berechnen, nachdem zuvor das in allen folgenden Verbindungen befindliche Natron dadurch beseitigt ist, daß die Menge Antimonsäure und Wasser gesucht wird, welche nach der Formel $\text{NaH} + 12(\text{Na}\ddot{\text{S}}\text{b} + 7\text{H})$ zu dem Gehalt an Natron gehörte, und die gefundene von der der Antimonsäure und des Wassers abgezogen wird.

Es bleibt dann ein antimonsaures Salz zurück, welches zwar frei von Alkali ist, dessen einzelne Bestandtheile aber noch nach demselben Verhältniß wie vorher verbunden sind. In neutralen antimonsauren Verbindungen würde $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure eben so groß seyn, wie der Sauerstoff der Base, während er in den vorliegenden kleiner ist, also ein Rest bleiben wird, wenn $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure von dem der Base abgezogen wird. Dieser Rest aber ist der Theil der Base, welcher durch das Glühen ausgeschieden ist, und nicht direct nachgewiesen werden kann. Mit ihm braucht man nur in den Sauerstoff der Base zu dividiren, um im Quotienten für die Formel $\text{RH} + x(\text{R}\ddot{\text{S}}\text{b} + y\text{H})$ die Zahl $x + 1$ zu finden. Es leuchtet aber ein, daß diese durch selbst sehr kleine Fehler der Analyse beträchtlich afficirt werden wird, aus welchem Grunde ich sie für alle antimonsauren Verbindungen berechnete, und aus ihrer Summe die Mitte zog, wodurch ich $x = 12,4$ fand, so daß die vorhergehenden und alle

folgenden Salze nach der Formel $\text{R}\ddot{\text{H}} + 12(\text{R}\ddot{\text{Sb}} + y\ddot{\text{H}})$ zusammengesetzt sind.

Hiernach hat die antimonsaure Baryterde im lufttrocknen Zustande $\text{Ba}\ddot{\text{H}} + 12(\text{Ba}\ddot{\text{Sb}} + 6\ddot{\text{H}})$, welche, wie man sieht, mit den gefundenen Mengen sehr gut übereinstimmt.

	gefunden:	berechnet:
Baryterde	27,15	27,03
Antimonsäure	55,27	55,11
Wasser	17,58	17,86
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Antimonsaure Kalkerde.

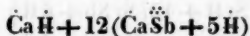
Wird eine siedend heiße Lösung von antimonsaurem Natron mit Chlorcalcium vermischt, so erhält man sogleich einen schneeweißen, flockigen Niederschlag von antimonsaurer Kalkerde, welcher der antimonsauren Baryterde sehr ähnlich ist, wegen größserer Leichtigkeit sich aber noch langsamer absetzt. Von Krystallisation bemerkte ich bei sehr langem Stehenlassen der Flüssigkeit keine Spur, wie wohl Hr. Wackenroder ¹⁾ einen feinen Krystallrahm erhielt, den er für sauren antimonsauren Kalk hielt. Wahrscheinlich ist es jedoch, daß es kohlensaure Kalkerde oder wenigstens eine Mengung mit demselben ist.

Die antimonsaure Kalkerde verliert bei 100° 6,17 Proc., bei 200° 11,4 Proc., bei 300° 14,7 Proc.; beim Glühen unter schwachem Verglimmen 18,6 Proc. Wasser. Die Antimonsäure wurde mit Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung abgeschieden; die Kalkerde mit Oxalsäure gefällt und das Natron als Chlornatrium bestimmt. Das Salz enthielt in 1,21 Grm.

		Sauerstoff.
Kalkerde	12,10	3,4
Natron	0,60	0,1
Antimonsäure	68,01	16,08
Wasser	18,31	16,53
	<u>99,02.</u>	

1) Archiv d. Pharmac. Bd. 34, S. 277.

Das Verhältniß der Sauerstoffmengen ist wiederum das gewöhnliche: 1:4,59, weshalb die Formel



der Zusammensetzung entspricht, wie folgt.

	gefunden:	berechnet:
Kalkerde	12,79	12,42
Antimons.	68,73	68,91
Wasser	18,48	18,67
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Antimonsaure Strontianerde.

Die antimonsaure Strontianerde entsteht ebenso, wie die anderen Verbindungen durch doppelte Zersetzung des antimonsauren Natrons mit Chlorstrontium; und es gilt alles bei der antimonsauren Kalkerde Gesagte auch für sie. Von einem krystallisirten Salze erhielt ich keine Spur, wie wohl Hr. Wackenroder fischrogenähnliche Salzkörner fand, welche unter dem Mikroskop als Kugeln erschienen ohne Krystallflächen, jedoch deutlich aus concentrischen Lagen gebildet.

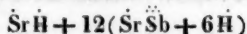
Die antimonsaure Strontianerde giebt bei 100° getrocknet 8,17 Proc. bei 200° 12,42 Proc., bei 300° 14,62 Proc. Wasser ab, beim Glühen mit schwachem Verglimmen 19,80 Proc.

Durch 2 Analysen wurde ihre Zusammensetzung bestimmt, indem die von dem Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Strontianerde und das Natron enthielt, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, und die von der kohlen-sauren Strontianerde abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wurde.

	I. 2,231 Grm.	II. 2,299 Grm.
Strontianerde	19,31 (2,98)	19,20 (2,97)
Natron	0,26 (0,06)	0,29 (0,07)
Antimonsäure	59,90 (14,17)	60,11 (14,22)
Wasser	19,80 (17,60)	19,80 (17,60)
	<u>99,27.</u>	<u>99,40.</u>

Das Verhältniß der Summe des Sauerstoffs der Basen

zu dem der Säure ist in beiden Analysen 1:4,65, weshalb die antimonsaure Strontianerde der Formel entspricht:



	gefunden:	berechnet:
Strontianerde	19,77	20,00
Antimonsäure	60,41	60,42
Wasser	19,82	19,58
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Antimonsaure Magnesia.

Wird eine bei der Siedhitze gesättigte Lösung von antimonsaurem Natron mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia vermischt, so bleibt anfänglich alles klar, indem antimonsaure Magnesia eben so löslich ist, als das antimonsaure Natron. Beim Erkalten scheiden sich kleine, farblose, glänzende und sehr harte Krystalle von antimonsaurer Magnesia ab. Man kann sie vergrößern, wenn man die Mutterlauge abgiefst, und eine neue kochend heifse Mischung hinzufügt. Ein weißes krystallinisches sandiges Pulver von antimonsaurer Magnesia entsteht, wenn man mit einer concentrirten Lösung von antimonsaurem Kali fällt; bildet sich dabei ein geringer amorpher Niederschlag, so verwandelt er sich nicht in das krystallinische Salz, wahrscheinlich besteht dasselbe aus $\text{K}^2\ddot{\text{Sb}}^3$.

Die schönen Krystalle von antimonsaurer Magnesia enthalten Natron, ohne dafs ich bisjetzt weifs, wodurch dieser Gehalt an Natron überhaupt entsteht, noch wodurch er bald gröfser bald kleiner wird. Ob diefs letztere bei den anderen Salzen auch stattfindet, habe ich nicht untersucht, da ich bei ihnen nur immer dieselbe Qualität von derselben Bereitung zur Analyse anwendete; jedoch ist es sehr wahrscheinlich.

Hr. G. Rose hat drei von mir dargestellte krystallisirte Verbindungen der Antimonsäure mit der Magnesia, dem Nickel und Kobaltoxyd gemessen und sie sämmtlich isomorph gefunden, sie sind niedrige reguläre sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Bei der Glätte der Flä-

chen liefsen sich ungeachtet der Kleinheit der Krystalle die Winkel von 120° und 90° mit grofser Genauigkeit bestimmen.

Hr. Wackenroder¹⁾ hat die antimonsaure Magnesia untersucht, welche durch Fällung mit antimonsaurem Kali entsteht, und ihre Krystallform auf ein schiefes rhombisches Prisma zurückgeführt, dessen stumpfe Seitenkante häufig abgestumpft ist.

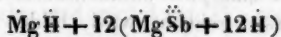
Die antimonsaure Magnesia, welche von den drei genannten Salzen am schönsten erhalten war, verliert bei 100° 24,82 Proc., bei 200° 31,29 Proc., bei 300° 33,39 Proc. und endlich beim Glühen 36,55 Proc. Wasser, ohne eine Feuererscheinung zu geben. Statt dessen wird sie schwarz und bildet gepulvert stets ein schwarzgraues Pulver.

Durch Glühen mit Salmiak kann die Antimonsäure bei dieser und den folgenden Verbindungen nicht vollständig ausgetrieben werden.

Zwei Analysen dieser Krystalle, von nicht ein und derselben Bereitung, wurden auf die Weise untersucht, dafs das Schwefelantimon durch Filtration von den Basen getrennt und letztere darauf eingetrocknet und mit Quecksilberoxyd geglüht wurden, wodurch die Magnesia unlöslich gemacht, das Chlornatrium aber abfiltrirt werden konnte. Die zurückgebliebene Talkerde wurde dann wieder gelöst und als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt.

	I. 2,192 Grm.		II. 1,992 Grm.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Magnesia	6,79	(2,71)	6,87	(2,74)
Natron	0,50	(0,12)	0,20	(0,05)
Antimonsäure	55,88	(13,22)	55,98	(13,24)
Wasser	36,55	(32,48)	36,55	(32,48)
	99,72.		99,60.	

Das Verhältnifs des Sauerstoffs ist hier 1:4,67 und 1:4,73, wonach die Zusammensetzung des Salzes im lufttrocknen Zustande durch die Formel:



1) Archiv d. Pharmacie. 34, 279.

ausgedrückt werden kann, welche mit der gefundenen Menge übereinstimmt wie folgt:

	gefunden:	berechnet:
Magnesia	7,00	7,26
Antimons.	56,08	56,43
Wasser	36,92	36,31
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Bei 100° C. hat das Salz die Zusammensetzung: $\text{Mg}\ddot{\text{H}} + 12(\text{Mg}\ddot{\text{Sb}} + 4\ddot{\text{H}})$
 » 200° C. » » » $\text{Mg}\ddot{\text{H}} + 12(\text{Mg}\ddot{\text{Sb}} + 2\ddot{\text{H}})$
 » 300° C. » » » $\text{Mg}\ddot{\text{H}} + 12(\text{Mg}\ddot{\text{Sb}} + \ddot{\text{H}})$

Antimonsaures Nickeloxyd.

Wird eine siedendheisse Lösung von antimonsaurem Natron mit schwefelsaurem Nickeloxyd versetzt, so fällt sogleich eine hellgrüne flockige Verbindung, welche schwer genug ist, um sich schnell abzusetzen. Nach einigen Tagen schwimmen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, kleine Krystalle, die sich durch ihre dunkler grüne Farbe leicht von dem amorphen Niederschlage unterscheiden lassen, bei längerem Stehen immer gröfser werden, und zuletzt zu Boden fallen, wo sie sich unter dem amorphen Niederschlage verbergen, und zu gleicher Zeit werden die Wände des Gefäses mit zahlreichen Krystallen von dieser schönen Verbindung bekleidet.

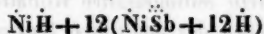
Ist die Krystallisation nach einigen Monaten beendet, so trennt man die Krystalle durch Abschlämmen von dem viel leichteren amorphen Salz, spült sie ab, läfst sie im Gefäfs ganz trocken werden, und bricht sie dann mit einem weichen Instrument, einer Feder, los. Um 12 Grm. davon zu erhalten, waren 320 Unzen Wasser, $\frac{1}{2}$ Unze antimonsaures Natron und $\frac{1}{4}$ Unze schwefelsaures Nickeloxyd nöthig gewesen, ein Verhältnifs, in welchem das meiste antimonsaure Nickeloxyd aufgelöst blieb. Die Krystalle sind ziemlich hart und nicht gröfser als ein Stecknadelknopf. Auch wenn gepulvertes amorphes antimonsaures Nickeloxyd mit sehr vielem Wasser gekocht wird, bilden sie sich, aber nicht so schön, sondern mehr in Krusten.

Sie verlieren bei 100° 22,96 Proc., bei 200° 27,91 Proc., bei 300° 31,49 Proc. und beim Glühen unter lebhafter Feuererscheinung 34,9 Proc. Wasser; ihre Farbe ist dann kaffeebraun geworden.

Durch 2 Analysen wurde ihre Zusammensetzung bestimmt, indem die Auflösung des Nickeloxyds und Natrons in Salzsäure, nachdem die Antimonsäure als Schwefelantimon davon geschieden war, zur Trocknifs eingedampft, und durch Wasserstoffgas das Chlornickel reducirt wurde.

	I. 1,107 Grm.		II. 1,567 Grm.	
		Sauerstoff:		Sauerstoff:
Nickeloxyd	12,31	2,63	12,26	2,62
Natron	0,18	0,04	0,20	0,04
Antimonsäure	52,33	12,38	52,64	12,38
Wasser	34,90	31,02	34,90	31,02
	99,72.		100,00.	

Das Verhältnifs ist hier 1 : 4,65 und 1 : 4,68, also ganz so, wie im antimonsauren Natron und Kali, so dafs es nicht mehr wunderbar erscheint, wie ein Salz, so vollkommen krystallisirt, dennoch nicht die neutrale Zusammensetzung zeigt. Das Salz im lufttrocknen Zustande entspricht der Formel (wiewohl, der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden ist):



	gefunden:	berechnet:
Nickeloxyd	12,45	12,78
Antimons.	52,46	53,07
Wasser	35,09	34,15
	100,00.	100,00.

Bei 100° C. hat das Salz die Zusammensetzung: $\text{NiH} + 12(\text{NiSb} + 4\text{H})$
 „ 200° C. „ „ „ $\text{NiH} + 12(\text{NiSb} + 2\text{H})$
 „ 300° C. „ „ „ $\text{NiH} + 12(\text{NiSb} + \text{H})$.

Das amorphe antimonsaure Nickeloxyd enthält weit weniger Krystallwasser, als das krystallisirte, ist bedeutend heller grün gefärbt, und wird durch Wasser nicht zersetzt.

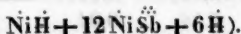
Bei 100° giebt es 8,76 Proc. Wasser ab, beim Glühen

19,38 Proc., wobei die Feuererscheinung nicht minder lebhaft ist, wie bei dem krystallisirten.

Es bestand in 1,598 Grm. aus:

		Sauerstoff.
Nickeloxyd	14,26	(3,03)
Natron	1,00	(0,25)
Antimonsäure	65,01	(15,39)
Wasser	19,38	(17,22).
	<u>99,65.</u>	

Das Sauerstoffverhältniß ist hier wiederum das gewöhnliche 1:4,69, und es entspricht das Salz im lufttrocknen Zustande der Formel



Bei 100° hat das Salz die Zusammensetzung:



Antimonsaures Kobaltoxyd.

Fällt man schwefelsaures Kobaltoxyd mit einer siedend-heißen Lösung von antimonsaurem Natron, so bildet sich sogleich ein flockiger schön rosenroth gefärbter Niederschlag von amorphem antimonsaurem Kobaltoxyd. Das krystallisirte Salz zeigt sich erst nach einigen Tagen, wie das antimonsaure Nickeloxyd.

Das krystallisirte antimonsaure Kobaltoxyd erhält man nicht durch Auflösen des amorphen Salzes.

Es enthält 34,37 Proc. Wasser, welches es unter lebhafter Feuererscheinung, die mit ein wenig Geräusch verbunden ist, verliert, und färbt sich dann schwarz mit einem Stich ins Grüne.

Bei 100° gehen davon 23,55 Proc. Wasser fort, das Salz ist dann tief violett gefärbt; bei 200° 29,08 Proc. und bei 300° 32,00 Proc.

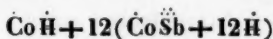
2,951 Grm. gaben

		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	12,67	2,7
Natron	0,36	0,08
Antimonsäure	52,65	12,44
Wasser	34,37	30,55
	<u>100,05.</u>	

Die

Die Summe des Sauerstoffs der Basen verhält sich zu dem der Säure wie 1:4,47 während er 1:4,6 seyn sollte.

Es ist hier in der Bestimmung des Kobaltoxydes ein kleiner Fehler vorgekommen, indem das mit Wasserstoffgas reducirte Chlorkobalt noch etwas Schwefelsäure enthielt, welche das Gewicht des Kobalts um etwas erhöht hat. Gleichwohl entspricht das Salz im lufttrocknen Zustand der Formel:



	gefunden:	berechnet:
Kobaltoxyd	13,03	12,7
Antimonsäure	52,30	53,0
Wasser	34,67	34,3
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Bei 100° C. hat das Salz die Zusammensetzung: $\text{Co H} + 12(\text{Co Sb} + 4 \text{H})$

» 200° C. » » » $\text{Co H} + 12(\text{Co Sb} + 2 \text{H})$

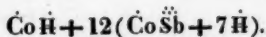
» 300° C. » » » $\text{Co H} + 12(\text{Co Sb} + \text{H})$.

Das amorphe antimonsaure Kobaltoxyd ist hellrosenroth, verliert bei 100° nur 12,76 Proc. Wasser, ohne seine Farbe dabei zu ändern, und beim Glühen 24,45 Proc. Es zeigt die nämliche Feuererscheinung, wie das krystallisirte Salz, wird aber nach dem Glühen nicht schwarz, sondern schmutzig hellgrün.

1,510 Grm. gaben

		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	13,37	(2,85)
Natron	0,92	(0,23)
Antimonsäure	60,71	(14,36)
Wasser	24,45	(21,65)
	<u>99,45.</u>	

wofür die Formel des Salzes im lufttrocknen Zustande berechnet wurde



Wahrscheinlich ist die Zusammensetzung:

$\text{Co H} + 12(\text{Co Sb} + 6 \text{H})$ und bei 100° $\text{Co H} + 12(\text{Co Sb} + 3 \text{H})$.

Antimonsaures Zinkoxyd.

Wird nach Berzelius eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einer Lösung von antimonsaurem Kali versetzt, so erhält man einen schweren, weissen, in Wasser nicht ganz unauflöslichen Niederschlag, welcher sich an das Glas in einer Kruste von Krystallkörnern ansetzt, und nach dem Aussüßen und Austrocknen ein der kohlensauren Kalkerde ähnliches Krystallpulver giebt. Gleichwohl erhält man keine Spur von Krystallen, wenn man eine siedendheisse Lösung von antimonsaurem Natron mit schwefelsaurem Zinkoxyd versetzt, und das Ganze lange stehen läßt, während beim antimonsauren Kobaltoxyd unter beiden Verhältnissen Krystalle erhalten wurden.

Das auf die letzte Art erhaltene Salz ist also vollkommen amorph, verliert bei 100° 9,66 Proc., bei 200° 14,78 Proc., bei 300° 16,30 Proc. und beim Glühen mit starker Feuererscheinung 20,50 Proc. Wasser; durch Auswaschen mit Wasser wird es zersetzt, denn in einem so lange ausgewaschenen antimonsauren Zinkoxyd, dafs es keine Schwefelsäure mehr enthielt, fand ich in 1,216 Grm.:

		Sauerstoff:
Zinkoxyd	16,16	(3,18)
Natron	1,38	(0,35)
Antimonsäure	62,32	(14,74)
Wasser	20,50	
	100,36.	

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säure ist hier 1 : 4,17; also ist bedeutend viel Antimonsäure mit ausgewaschen worden.

Auch wenn das frisch bereitete antimonsaure Zinkoxyd auf einem Filtrum gesammelt, und dann nicht ausgewaschen, sondern nur so lange zwischen Löschpapier geprefst wird, bis es trocken ist, so zeigt es ebenfalls nicht das normale Verhältnifs des antimonsauren Natrons:

2,669 Grm. gaben

		Sauerstoff:
Zinkoxyd	11,61	(2,29)
Natron	0,70	(0,17)
Antimonsäure	45,48	(10,76)
Schwefelsaures Natron	0,10	
Wasser	42,02	
	100,00.	

D. h. der Sauerstoff der Basen verhält sich zu dem der Säure wie 1 : 4,37.

Eine Erklärung des merkwürdigen Verhaltens der angegebenen antimonsauren Salze, weshalb das geglühte neutrale antimonsaure Kali beim Kochen mit Wasser in ein basisches und ein saures Salz zerfällt, und weshalb alle auf nassem Wege dargestellten Verbindungen der Antimonsäure einen Ueberschuß an Base besitzen, kann von mir noch nicht gegeben werden, und muß die Aufgabe einer weiteren Untersuchung seyn.

V. Ueber das Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, nach Is. Pierre's Beobachtungen; von M. L. Frankenheim¹⁾.

Unter den Körpern, deren Ausdehnung Pierre untersucht hat, ist auch das Wasser. Aber da sie sich nicht wie die anderer Körper durch eine Gleichung

$$V_t = A + Bt + Ct^2 + Dd^3,$$

darstellen liefs, so hat er sich begnügt, die Beobachtungen selbst mitzuthellen, nämlich blofs die Temperatur t^0 , das ihr entsprechende Volumen V_t , das Volumen bei $0^0 = 1$ gesetzt, und die mittlere Ausdehnung von t bis 0^0 , also $V_t : t$. Wer also die Ausdehnung des Wassers bei einer ihm ge-

1) Gegenwärtiger Aufsatz wurde mir schon vor einigen Jahren vom Hrn. Verfasser übergeben. P.

gegebenen Temperatur, z. B. 30° , 40° und 50° wissen will, ist genöthigt sie aus den Beobachtungen selbst zu interpoliren.

Zwar fehlt es nicht an Tabellen, die auf älteren Beobachtungen beruhen. Aber diese leiden sämmtlich an Mängeln, die Hallström in seinen bekannten und weit überschätzten Abhandlungen (Pogg. Ann. 1824 Bd. I, S. 129 und 1835 Bd. XXXIV, S. 220), theils hervorgehoben, theils selbst begangen hat, die aber Pierre mehr oder weniger glücklich vermieden hat. Da ich nun bei der Reduction meiner Beobachtungen der Synaphie einer solchen Tabelle bedurfte und dadurch schon an weitläufige Rechnungen der Art gewöhnt war, so habe ich mich nicht gescheut, Pierre's Beobachtungen sämmtlich zu berechnen und will, um Anderen die Mühe zu ersparen, das Resultat hier mittheilen.

Pierre's Beobachtungen gehen von -13° bis $+98^{\circ}$ (Ann. Ch. Ph. 1845. XV.) Seine Temperatur-Angaben gehen auf Hundertel Grade, was wohl nur eine Folge von Correctionen ist; denn selbst auf Zehntel Grade, läßt sich nur mit großer Mühe eine schnell vorübergehende Gleichförmigkeit erhalten. Die Röhren seiner Thermometer waren nicht ganz in das Bad getaucht, und was man auch thun möge, die Correction bleibt immer unsicher. Aber seine Beobachtungen sind sorgfältig angestellt und wer mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt war, weiß den geringen Belang der Beobachtungsfehler, der sich bei der Vergleichung der beobachteten mit den aus den Interpolationsformeln berechneten Werthen ergibt, wohl zu würdigen. Dafs Pierre 11 Decimalstellen hat, also 4 bis 5 zu viel, ist in Vergleich mit anderen Physikern, die bei einer 10 bis 100mal kleinern Genauigkeit 25 haben, als eine lobenswerthe Mäfsigung anzusehen. Weniger möchte ich entschuldigen, dafs Pierre aus den Interpolationsformeln, die er, nicht bei dem Wasser, aber bei anderen von ihm untersuchten Flüssigkeiten berechnet hat, Maxima oder Minima herauszurechnen sucht, die weit aufserhalb der Grän-

zen seiner Beobachtungen liegen würden. Aber auch hierin kann er sich auf viele ältere und jüngere Physiker berufen. Uebrigens hat Pierre seine Formeln, wenn er etwa drei Constanten bedurfte, nach drei beliebig hervorgehobenen Beobachtungen berechnet. Dieses ist zwar bei sorgfältigen Beobachtungen wie die seinigen sind, ohne großen Nachtheil; da jedoch die Mühe bei diesem Verfahren nicht gar viel kleiner ist, als wenn man die Constanten mit Hülfe der kleinsten Quadrate berechnet, so wird das genaue Verfahren doch immer vorzuziehen seyn. Ich habe es daher auch in dem Folgenden immer angewendet.

Pierre hat neun Reihen von Beobachtungen innerhalb verschiedener Temperatur-Intervalle, zum Theil mit verschiedenen Wasserthermometern angestellt. Der Coëfficient der kubischen Ausdehnung des Glases, variierte bei ihm von 0,00002002 bis 0,0000244 auf 1° C. Die gewöhnliche Ausdehnung französischer Gläser unmittelbar bestimmt, ist bei Regnault 25,4 bis 26,1 Milliontel. Dulong fand ähnliche Resultate. Pierre bestimmte die Ausdehnung seiner Thermometer, indem er sie mit Quecksilber füllte und dabei von dem Dulong'schen Coëfficienten für Quecksilber $= \frac{1}{3500}$ auf 1° C. ausging. Bekanntlich ist dieser nicht ganz zuverlässig. Auch ist eine Methode, wobei eine kleine Zahl aus der Differenz zwei größerer, die beide Fehlern unterworfen sind, bestimmt wird, nicht zweckmäßig. Auch zeigt sich dieses in den Versuchen. Indessen habe ich nicht umhin gekonnt, den von Pierre angenommenen Coëfficienten für seine Wasser-Thermometer beizubehalten.

Wie es scheint, hat Pierre bei jeder Reihe das Volumen des Wassers bei 0° bestimmt. Wollte man streng der Regel folgen, so müßte man diese Beobachtung ganz wie die übrigen behandeln. Die Methode der kleinsten Quadraten beruhet auf der Voraussetzung, daß die auf gleiche Weise behandelten Beobachtungen dem Irrthume auf gleiche Weise unterworfen seyen. Aber die Beobachtung bei 0° konnte mit einer weit größeren Sorgfalt an-

gestellt werden, so daß die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers bei ihr viel kleiner ist als bei den übrigen Temperaturen. Ich habe sie daher als genau genommen, das erste Glied der Gleichung $= 1$ und

$$V_t = 1 + At + Bt^2 + Ct^3.$$

Zu dieser Gleichung konnten die Constanten A , B , C nach zwei Voraussetzungen gesucht werden, entweder unmittelbar, indem die Summe der Fehlerquadraten von V_t als Minimum genommen wurde, oder indem man der Gleichung die Form

$$\frac{V_t - 1}{t} = A + Bt + Ct^2$$

gab, und dann auf gewöhnliche Weise rechnete. In dem einen Falle wurde bei allen Beobachtungen, t mochte groß oder klein seyn, eine gleiche Genauigkeit angenommen; in dem zweiten dagegen wurde den Beobachtungen in höherer Temperatur eine im Verhältniß von t geringe Genauigkeit zugeschrieben. Beides ist nicht vollkommen richtig; aber für die Genauigkeit des Resultates ist es fast gleichgültig, welchen von beiden Wegen man einschlägt und da habe ich den zweiten als den für die Rechnung bequemen gewählt.

Den Werth von $\frac{V_t - 1}{t}$ hat schon Pierre für jede Beobachtung berechnet. Er mag T heißen. Er ist die mittlere Ausdehnung von 0° bis t° . Ich werde im Folgenden den beobachteten Werth von T geben. ΔT ist die Größe, welche man von dem beobachteten Werthe von T abziehen muß, um den berechneten zu erlangen.

Ich werde ferner, um Raum zu sparen, stets Milliontel des Volumens geben und die überflüssigen Decimalen entfernen. Auch werde ich die Gleichungen für T weglassen, weil sie aus den S. 459 zusammengestellten Werthen von V_t leicht abgeleitet werden können.

1. Neunte Reihe von Pierre.

t° C.	Milliontel Volumen	
	T.	Δ T.
— 0°,39	98,6	+ 0,7
0,89	99,8	+ 3,9
2,36	98,4	— 2,7
2,40	98,6	— 2,5
2,80	99,1	— 3,8
3,83	104,5	— 3,9
5,38	119,4	+ 0,2
7,44	142,3	+ 4,2
9,59	165,6	+ 2,6
11,25	187,5	+ 1,2
13,14	213,6	— 2,9

Der durchschnittliche Fehler, ganz einfach berechnet, indem die Fehler ohne Rücksicht auf das Zeichen addirt und durch die Anzahl der Beobachtungen dividirt wurden, ist $\mp 0,0000026$.

Correction des Glases = 0,00244 für 100°.

2. Erste Reihe von Pierre. Die erste Beobachtung als zu sehr abweichend weggelassen.

t° C.	Milliontel Volumen	
	T.	Δ T.
+ 0°,80	— 56,1	— 0,2
2,37	42,1	+ 0,5
3,36	34,6	+ 0,1
4,00	29,8	— 0,2
4,67	24,7	— 0,4
5,13	20,7	+ 0,0
6,63	9,9	— 0,5
7,12	5,3	+ 0,5

Der durchschnittl. Fehler $\mp 0,0000003$, also sehr klein.

Correction des Glases 0,0020 für 100° C.

3. Zweite und sechste Reihe von Pierre, mit demselben Wasser-Thermometer und bei benachbarten Temperaturen angestellt, wurden zusammengefaßt.

t° C.	Milliontel Volumen	
	T.	Δ T.
+ 3,06	— 36,8	— 0,1
3,82	31,3	— 0,5
4,83	29,2	— 0,2
5,34	19,6	— 0,5

$t^{\circ} \text{C.}$	Milliontel Volumen	
	T.	$\Delta T.$
+ 6,84	- 7,3	+ 0,5
7,42	2,5	+ 1,1
8,24	+ 2,8	+ 0,5
8,45	4,2	+ 0,4
10,07	14,3 ¹⁾	- 1,1
10,49	16,8	- 1,5
6,73	- 8,9	- 0,2
7,36	3,1	+ 1,0
8,03	+ 0,9	+ 0,1
8,67	9,2	+ 0,8
14,44	45,2	+ 0,2
14,75	47,2	+ 0,2
16,01	54,6	- 0,5
18,09	68,5	+ 0,4

Der durchschnittliche Fehler $\mp 0,0000005$. So klein er ist, so hätte man ihn wie die regelmässige Folge der Fehler zeigt, noch beträchtlich vermindern können, wenn jede der beiden Reihen besonders berechnet worden wäre. Man hätte aber dadurch practisch nichts gewonnen.

Correction des Glases 0,0020 für 100°C.

4. *Dritte und fünfte* Reihe von Pierre, aus demselben Grunde vereinigt, wie die vorhergehenden.

$t^{\circ} \text{C.}$	Milliontel Volumen	
	T.	$\Delta T.$
+ 5,57	- 18,2	+ 0,1
7,59	1,8	+ 0,8
9,39	+ 10,1	- 0,5
12,44	31,7	+ 0,7
12,76	34,2	+ 1,5
6,16	- 14,1	- 0,5
7,85	0,4	+ 0,1
9,22	+ 9,7	+ 0,1
10,25	16,0	- 0,6
10,33	16,1	- 1,1

Der durchschnittliche Fehler $\mp 0,0000006$.

Correction des Glases 0,00244 für 100°C.

- 1) Durch einen Druckfehler steht im Originale 4,3. Anfangs übersehen, kostete es mich eine vergebliche, mühsame Berechnung der ganzen Reihe.

5. Vierte Reihe von Pierre.

t° C.	Milliontel Volumen	
	T.	$\Delta T.$
6,44	- 10,6	- 0,4
7,09	5,6	- 0,1
7,72	1,3	+ 0,0
8,93	+ 7,8	+ 0,6
9,55	11,7	+ 0,2
9,77	13,5	+ 0,4
9,92	13,3	- 0,9
13,07	36,6	- 0,0
13,79	41,2	+ 0,2

Der durchschnittliche Fehler $\mp 0,0000003$.

Correction des Glases 0,00225 für 100° C.

6. Siebente Reihe von Pierre.

t° C.	Milliontel Volumen	
	T.	$\Delta T.$
21,24	+ 88,9	+ 1,9
22,98	97,8	- 1,1
25,54	114,1	+ 2,8
27,97	126,9	+ 2,3
31,41	133,8	- 9,4
33,25	143,6	- 9,4
34,20	159,7	+ 1,6
35,34	155,5	- 8,5
35,87	168,7	+ 2,1
35,97	172,9	+ 5,7
37,86	179,0	+ 2,0
39,02	184,8	+ 1,9
39,99	187,3	- 0,5
41,63	198,4	+ 2,1
41,69	198,8	+ 2,6
43,75	207,3	+ 1,0
43,88	208,4	+ 0,4
46,22	219,7	+ 1,4
46,27	219,5	+ 1,0
46,95	222,7	+ 0,9
51,10	221,0	- 0,3
52,52	247,5	- 0,4
54,15	254,5	- 0,9
57,29	267,3	- 2,0

Der durchschnittliche Fehler $\mp 0,0000026$, also weit größer, als sonst. Hätte man die drei Beobachtungen, wo die Fehler - 9,4 und 8,5 waren, weggelassen, so wäre

das Resultat viel günstiger geworden. Dieses schien mir jedoch zu willkürlich zu seyn. Auch scheinen die Beobachtungen dieser Reihe mit geringerer Sorgfalt angestellt zu seyn wie die übrigen.

Correction des Glases 0,0020 für 100° C.

7. Achte Reihe von Pierre.

t° C.	Milliontel Volumen	
	T.	Δ T.
54,69	+261,9	+ 0,4
60,10	286,0	+ 0,3
64,05	303,4	+ 0,6
67,57	317,0	— 0,6
71,54	334,2	+ 0,2
71,70	334,4	— 0,1
76,77	355,1	+ 0,5
76,96	354,5	— 0,9
81,84	361,8	— 0,6
85,12	385,4	— 0,6
89,78	402,7	+ 0,1
97,72	430,1	+ 0,8

Der durchschnittliche Fehler $\mp 0,0000005$.

Correction des Glases 0,0020 für 100° C.

Die Hauptursache aller dieser Differenzen liegt nicht in den Fehlern der Ablesung oder in den Maafsstäben, sondern in den Temperaturen. Das Wasser im Thermometer hatte die Temperatur des Quecksilbers bald nicht erreicht, bald überschritten. Man kann dieses deutlich sehen, wenn man den Beobachtungsfehler bei steigender Temperatur mit denen bei der abweichenden vergleicht, in jenen wird die Ausdehnung des Wassers gewöhnlich zu klein, bei diesen zu groß befunden. In sehr hoher Temperatur ist vermuthlich die Ausdehnung etwas größer als sie Pierre gefunden hat. So sorgfältig seine Versuche sind, so läßt sich, was den Einfluß der Temperatur beträfe, eine noch höhere Genauigkeit erreichen, wenn man den Thermometern, sowohl mit Wasser als Quecksilber, noch mehr Zeit läßt ihre Temperaturen auszugleichen.

Die Gleichungen selbst sind:

- 1) $V_t = 1 - 0,00009417t + 0,000001449t^2 - 0,0000005985t^3$
 0° bis -13° ; durchschnittlicher Fehler $\mp 0,0000137$;
- 2) $V_t = 1 - 0,00006284t + 0,000008716t^2 - 0,0000001004t^3$
 1° bis $+7^\circ$; durchschnittlicher Fehler $\mp 0,0000013$;
- 3) $V_t = 1 - 0,00006120t + 0,000008174t^2 - 0,0000000570t^3$
 $+3^\circ$ bis $+18^\circ$; durchschnittlicher Fehler $\mp 0,0000050$;
- 4) $V_t = 1 - 0,00006756t + 0,000009577t^2 - 0,0000001328t^3$
 6° bis 13° ; durchschnittlicher Fehler $\mp 0,0000062$;
- 5) $V_t = 1 - 0,00005601t + 0,000007128t^2 - 0,0000000055t^3$
 6° bis 14° ; durchschnittlicher Fehler $\mp 0,0000030$;
- 6) $V_t = 1 - 0,00004222t + 0,000006470t^2 - 0,00000001800t^3$
 21° bis 57° ; durchschnittlicher Fehler $\mp 0,0000538$;
- 7) $V_t = 1 - 0,00003310t + 0,000006223t^2 - 0,00000001527t^3$
 55° bis 98° ; durchschnittlicher Fehler $\mp 0,0000364$.

Diese Gleichungen sind also nicht nur bei verschiedenen Temperatur-Intervallen von einander verschieden, was bei Interpolationsformeln nicht anders seyn kann, sondern auch wenn sie sich auf dasselbe Intervall beziehen. Z. B. No. 4 und 5. Außer den zufälligen Beobachtungsfehlern, welche man einigermassen durch die Interpolationsformel beseitigen kann, hat eine jede Reihe noch constante Fehler, die nur durch Anwendung verschiedener Methoden unschädlich gemacht werden können. Dafs jedoch der practische Nachtheil nicht so grofs ist, als man nach der grofsen Verschiedenheit der Coëfficienten glauben sollte wird aus der Tabelle hervorgehen.

Aus jeder dieser Gleichungen habe ich nun, so weit sie gehen, das Volumen von Grad zu Grad berechnet. Neben einem jeden dieser Werthe steht die No. der Gleichung, aus welcher er abgeleitet ist. Ich bin dabei niemals um mehrere Grade über die Gränzen der wirklichen Beobachtung hinaus gegangen, und dann geschah es gewöhnlich nur, um ein Beispiel von den Irrthümern zu geben, denen man schon bei geringer Ueberschreitung jener Gränzen unterworfen ist. Angaben, die mehr als 1° C.

von der nächsten beobachteten Temperatur, 0° ausgenommen, entfernt sind, habe ich mit einem Sternchen bezeichnet. Wo mehrere Beobachtungen vorhanden waren, ist nach dem Grade der Wahrscheinlichkeit das Medium berechnet, und zwar so, daß man ohne merklichen Fehler aus dem Bereiche einer Reihe in die einer anderen übergehen konnte.

Tabelle über das Volumen des Wassers von Grad zu Grad C.

t° C.	Volumen.	No.	t° C.	Volumen.	No.
— 15°	1,0037584*	1	— 7°	1,0009355	1
14	32446	»	6	7465	»
13	27839	»	5	5819	»
12	23729	»	4	4382	»
11	20070	»	3	3117	»
10	16851	»	2	1989	»
9	14013	»	1	0962	»
8	11526	»	0	0000	»

t° C.	Volumen.	No.	Volumen.	No.	Mittleres Volumen 1).
+ 1	0,9999458	2	* 0,9999469	3	0,9999458
2	9084	»	* 9098	»	9094
3	8872	»	8884	»	8878
4	8817	»	8824	»	8820
5	8912	»	8910	»	8903
6	9150	»	9142	»	9148
7	9528	»	9524	»	9528
8	1,0000038	»	1,0000040	»	1,0000041
9	* 0673	»	0693	»	0694
10	* 1429	»	1480	»	1482
11		»	2398	»	2392
12		»	3432	»	3420
13		»	4542	»	4557
14		»	5880	»	5877
15		»	7275	»	7275
16		»	8784	»	8784
17		»	1,0010404	»	1,0010404
18		»	2132	»	2132
19		»	3965	»	3965
20	* 1,0016000	6	* 5880	»	5940

1) Bei diesen mittleren Werthen sind die nach No. 4 und 5 berechneten Werthe schon, so weit als nöthig, berücksichtigt.

t° C.	Volumen.	No.	Volumen.	No.
+ 5	0,9998850	4	*0,9998975	5
6	9108	»	9193	»
7	9508	»	9553	»
8	1,0000045	»	1,0000053	»
9	0709	»	0692	»
10	1493	»	1472	»
11	2389	»	2390	»
12	3380	»	3448	»
13	4485	»	4645	»
14	* 5669	»	5979	»
15	* 6933	»	* 7450	»

t° C.	Volumen.	No.	t° C.	Volumen.	No.
21	1,0017997	6	36	1,0060228	6
22	20108	»	37	63825	»
23	22310	»	38	67526	»
24	24648	»	39	71292	»
25	27075	»	40	75120	»
26	29588	»	41	79048	»
27	32211	»	42	83076	»
28	34944	»	43	87161	»
29	37758	»	44	91344	»
30	40710	»	45	95625	»
31	43741	»	46	99958	»
32	46848	»	47	1,0104387	»
33	50061	»	48	08912	»
34	53380	»	49	13484	»
35	56770	»	50	18150	»

t° C.	Volumen.	No.	Volumen.	No.	Mittleres Vo- lumen.
51	1,0122910	6	*1,0124720	7	1,0122910
52	27712	»	* 29584	»	27712
53	32553	»	* 34525	»	33210
54	37538	»	39541	»	38539
55	42560	»	44633	»	43596
56	47672	»	40789	»	48730
57	52817	»	55028	»	53922
58	58050	»	60341	»	59195
59	* 63371	»	65725	»	64040
60	* 68720	»	71180	»	71180

t° C.	Volumen.	No.	t° C.	Volumen.	No.
61	1,0176705	7	81	1,0300316	7
62	82292	»	82	07090	»
63	87954	»	83	13906	»
64	93677	»	84	20779	»
65	99465	»	85	27692	»
66	1,0205326	»	86	34652	»
67	11244	»	87	41657	»
68	17226	»	88	48709	»
69	23270	»	89	55803	»
70	29376	»	90	62943	»
71	35542	»	91	70124	»
72	41769	»	92	77347	»
73	48054	»	93	84611	»
74	54399	»	94	91905	»
75	60782	»	95	99247	»
76	1,0267239	»	96	1,0406627	»
77	73750	»	97	14035	»
78	80316	»	98	21488	»
79	86928	»	99	* 28967	»
80	93600	»	100	* 36490	»

Die Temperatur des Maximums zu bestimmen sind nur diejenigen Beobachtungen geeignet, die in der Nähe derselben angestellt sind, also am besten die Gleichung No. 2. Diese führt für das Maximum auf:

$$628,4 - 174,32t + 3,009t^2 = 0$$

$$\text{also } t = 28,97 \mp 25,11 \text{ oder } 3^{\circ},86$$

das Volumen bei dem Maximum = 0,9998812.

Dafs die Gleichung auch noch ein zweites Maximum oder Minimum bei $54^{\circ},08$ hat, ist etwas ganz unerhebliches. Es bestätigt blofs, was auch sonst nicht bezweifelt werden konnte, dafs die Gleichung auf höhere Temperaturen keine Anwendung findet. Die Correction für die Röhre ist in dieser Reihe 0,0020 gesetzt. Sollte diese zu klein angenommen seyn, so ist das Maximum gröfser. Wenn z. B. die wirkliche Ausdehnung des Glases = 0,0035 ist, so würde das Maximum nun = $3^{\circ},46$ seyn; bei 0,0025, wie bei den meisten französischen Glasarten = $3^{\circ},66$. Würde die Correction ganz vernachlässigt, so wäre scheinbar $t = 4^{\circ},78$.

Aus den übrigen Gleichungen folgen andere Werthe für die Temperaturen des Maximums, die um so mehr ab-

weichen, je weiter das Temperatur-Intervall, aus dem sie hervorgehen, von dem Maximum entfernt ist.

Aus No. 3 [3° — 18°] würde folgen $t = 4^{\circ},04$

Aus No. 4 [6° — 13°] " " $t = 3^{\circ},55$

Aus No. 5 [6° — 14°] " " $t = 3^{\circ},95$

No. 6 und No. 7 würden noch unrichtigere Gröfsen geben. Die Beobachtungen unter 0° in No. 1 führen auf
 $941,7 - 28,98t + 179,55t^2$

mit imaginären Wurzeln. Bei der geringen Entfernung des wirklichen Maximums von dem Anfangspunkte der Beobachtung in dieser Reihe, läßt sich diese Abweichung nur durch einen beträchtlichen Fehler in der Formel erklären. Vermuthlich ist der Coëfficient von t^3 viel zu groß. Als Resultat von Pierre's Beobachtungen kann man daher das Maximum bei $t = 3,86$ setzen.

Despretz (Ann. Ch. Ph. 1840 LXXIII. 296 ff.) hat $t = 4,004$ d. h. genau $= 4^{\circ}$.

Joule und Playfair (L. Ed. Ph. Mag. 1847 XXX. 4.) fanden durch eine hydrostatische Methode, $t = 3^{\circ},945$ C. Ich bin geneigt dieses Verfahren für das genaueste zu der Bestimmung der Temperatur des Maximums zu halten.

Ich hatte, als ich die Berechnung der Beobachtungen von Pierre am Wasser aufnahm, eigentlich einen andern Zweck als den, blofs Interpolationsformeln zu finden. Dieser konnte, wenn man die Mühe nicht scheute, nicht misslingen, hatte aber auch keinen anderen als den practischen Nutzen, zu jeder Temperatur die Ausdehnung leicht finden zu können. Ich hoffte ein weit wichtigeres Resultat zu erlangen, nämlich den mathematischen Ausdruck des Naturgesetzes zu finden, das *alle* Beobachtungen umfasste, und mit der Abänderung einer oder mehrerer Constanten für die Ausdehnung aller Flüssigkeiten seine Gültigkeit haben müßte. Bei dem Wasser ist zwar die Ausdehnung am wenigsten gleichförmig; es hat sogar, unter allen Körpern bis jetzt das einzige Beispiel, die Anomalie sich unterhalb einer gewissen Temperatur durch Erkaltung auszudehnen. Aber

gerade diese Anomalie macht es zu dem geeignetsten Prüfungsmittel für die Richtigkeit einer Formel. Meine Bemühungen waren vergebens. Ich ging von verschiedenen theoretischen Rücksichten aus, versuchte mehrere Formeln, aber keine zeigte die gesuchte Uebereinstimmung, auch nicht die, welche ich selbst vor vielen Jahren aufgestellt, und mit minder guten Beobachtungen innerhalb der Beobachtungsfehler ziemlich übereinstimmend gefunden hatte. Man sollte glauben, daß dieser Conflict zwischen der Wärme und der Cohäsion, der sich in dem specifischen Gewichte ausspricht, einen einfachen Ausdruck zulassen müßte. Aber dieses ist der Fall nicht. Das Problem ist noch ungelöst.

VI. *Ueber die Qualität der bei gleicher Temperatur von verschiedenen Körpern ausgestrahlten Wärme;
von HH. F. de la Provostaye und
P. Desains.*

Seit den Untersuchungen von Mariotte, Laroche und Melloni weiß man, daß Wärmequellen von verschiedener Temperatur Strahlen von verschiedener Qualität oder ungleicher Durchgänglichkeit durch diathermane Körper aussenden. Nach den von uns angestellten Untersuchungen glauben wir hinzufügen zu können, daß die Körper, selbst bei vollkommen identen Temperaturen, sehr heterogene Wärmestrahlen aussenden. Nachdem die Vorderseite eines großen kupfernen Gefäßes halb mit Zinnober, halb mit Kienrufs überzogen worden, wurde es mit Oel gefüllt, und bis 173° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur war das Verhältniß der directen Strahlen = 0,83, das der durch eine sehr dünne Glasplatte gegangenen = 0,67. Die vom Zinnober ausgesandten Strahlen werden also in größerem Verhältniß absorbirt als die vom Kienrufs (*Compt. rend. XXXIV. p. 951*).

VII. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.

(Fortsetzung.)

II. Ueber das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsäuren Salzen.

Bei der Bestimmung des Atomgewichts der einfachen Körper fand Berzelius bei keinem so viele Schwierigkeiten wie bei der Bestimmung des Bors. Zu oft wiederholten Malen suchte er die Sättigungscapacität der Borsäure durch die Analyse von borsäuren Salzen festzustellen; er fand aber so widersprechende Resultate, daß er die Untersuchung oft bei Seite setzte, um sie zu einer anderen Zeit wieder vorzunehmen.

Die meisten Versuche hat er nicht bekannt gemacht, da die Resultate derselben gar nicht mit dem bekannten Gesetze übereinstimmten, daß wenn zwei Salze in Auflösungen sich einander zersetzten, die Zersetzungsproducte von derselben Neutralität wie die der angewandten Salze seyn müssen.

In der Zusammenstellung der Versuche, welche Berzelius zur weiteren Entwicklung der chemischen Verhältnisse angestellt hatte ¹⁾, finden sich nur einige wenige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Borsäure aus ihrer Sättigungscapacität berechnet. Er untersuchte das Borsäurehydrat, und bestimmte die Sättigungscapacität der Säure nur durch Untersuchung des borsäuren Ammoniaks; er fand dadurch einen Gehalt von 74,17 Proc. Sauerstoff in der Säure. Ueber die Resultate der Versuche, welche er über die Zusammensetzung anderer borsäurer Salze anstellte, äußerte er sich folgendermaßen: »Einige Versuche, um borsäure Baryterde und borsäures Bleioxyd zu untersuchen gaben variirende und ungenaue Resultate, be-

1) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie* Bd. 5, S. 441; übersetzt in Schweigger's Journal Bd. 23, S. 160.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXXVI.

sonders das Baryterdesalz, welches oft durch dasselbe Fällungsmittel nach ungleichen langwierigen Auswaschen, wodurch es theilweise gelöst wurde, von ungleichen Sättigungsgraden erhalten wurde; und im Allgemeinen enthält die gefällte borsäure Baryterde die Säure in einem grösseren Verhältniß, als das zur Fällung angewandte borsäure Alkali.«

Dieser Ausspruch von Berzelius steht im Gegensatz zu den Versuchen, welche in dieser Abhandlung mitgetheilt werden sollen. Man muß die Untersuchungen von Berzelius genau studiren, um die Ursachen dieses Widerspruches aufzufinden. In einer Uebersicht, welche Berzelius in den *Annals of philos.* V. III. ¹⁾ über die Atomgewichte der einfachen Körper gegeben hat, hat er bei den Versuchen, welche er über die des Bors angestellt hat, die Untersuchungen über die Zusammensetzung des borsäuren Bleioxyds und der borsäuren Baryterde etwas genauer beschrieben. Es geht aus ihnen hervor, daß er zu den Fällungen, in denen er mehr Borsäure fand, als in dem angewandten borsäuren Alkali enthalten war, borsäures Ammoniak angewandt hatte. Ich werde später im Verlauf dieser Abhandlung auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen.

Berzelius beschäftigte sich nicht früher wieder mit der Bestimmung des Atomgewichts des Bors, und der Sättigungscapacität der Borsäure als im Jahre 1824, bei Gelegenheit der bekannten wichtigen Arbeiten über die Fluorverbindungen ²⁾. Nachdem er das Bor auf eine leichte Weise aus dem Borfluorkalium mittelst Kaliums dargestellt und den Sauerstoffgehalt der Borsäure annähernd durch Verbrennung des Bors bestimmt hatte, stellte er von Neuem einige Untersuchungen über die Sättigungscapacität der Borsäure an, und benutzte dazu auch die Resultate mehrerer Versuche, die ihm Arfvedson über denselben Gegenstand mitgetheilt hatte. Berzelius un-

1) Uebersetzt in Schweigger's Journal Bd. 21, S. 307.

2) Pogg. Ann. Bd. 2, S. 113.

tersuchte den Borax und bestimmte dadurch die Sättigungscapacität der Borsäure in allen dem Borax entsprechend zusammengesetzten Salzen; aber die Versuche von Arfvedson gaben eine so große Mannigfaltigkeit in den Verbindungen zu erkennen, daß sie fast verwirrend war. Arfvedson hatte 3 verschiedene Salze mit Ammoniumoxyd dargestellt, von denen er aber zwei nicht wieder erhalten konnte; eben so wenig wie es Berzelius gelingen wollte, das von ihm früher untersuchte Ammoniaksalz wieder zu erzeugen. Berzelius schloß aus allen Versuchen, daß die Borsäure in nicht weniger als in sechs Verhältnissen sich mit den Basen verbinden könne, und hielt endlich die dem Borax entsprechend zusammengesetzten Verbindungen der Borsäure für die neutralen. Er war daher genöthigt, in der Borsäure 6 Atome Sauerstoff anzunehmen. Den Sauerstoffgehalt derselben bestimmte er genau zu 68,77 Proc. der auch noch jetzt allgemein angenommen ist.

Eine so große Anzahl von Sauerstoffatomen verbunden mit nur einem Atom eines einfachen Radicals schien indessen Berzelius später weniger wahrscheinlich, und er nahm deshalb an, daß in der Borsäure 2 Atome Radical mit 6 Atomen Sauerstoff verbunden sind. Bei der Untersuchung aber der Verbindungen des Tellurs fand er, daß bei der Tellursäure ein sehr analoges Verhältniß wie bei der Borsäure stattfände, daß ferner bei den Verbindungen der Tellursäure mit den Alkalien die zweifach- und vierfach-tellursäuren Salze alkalisch reagirten, und daß die neutralen Verbindungen sich nur mit besonderen Handgriffen darstellen ließen. Als er darauf eine Auflösung von Borax, welche bekanntlich gegen Lackmuspapier alkalisch reagirt, mit kohlensaurem Natron kochte, konnte er eine deutliche Entwicklung von Kohlensäuregas wahrnehmen und es glückte ihm durchs Erhitzen von gleichen Atomgewichten von Borax und von kohlensaurem Natron ein krystallisirtes Salz darzustellen, in welchem die Säure nur dreimal so viel Sauerstoff enthielt als das Natron ¹⁾.

1) Pogg. Ann. Bd. 34, S. 561.

Diesen Sättigungsgrad der Borsäure hielt er von nun an für den neutralen, und nannte das erhaltene Salz neutralen Borax. Er gab an, daß die Auflösung desselben zu neutralen Auflösungen von Erd- und Metalloxydsalzen gesetzt borsäure Salze von demselben Sättigungsgrade erzeugte.

Die merkwürdige Zersetzung der alkalischen kohlen-sau- ren Salze durch Borax hat später v. Schafgotsch benutzt, um darauf eine sehr gute Methode zu gründen, die Kohlensäure in demselben quantitativ zu bestimmen ¹⁾.

In neuerer Zeit hat Hermann ²⁾ es wahrscheinlich zu machen gesucht, daß in der Borsäure 1 Atom Bor mit 2 Atomen Sauerstoff vereinigt sey, eine Ansicht, welche Berzelius in den letzten Bänden seines Jahresberichts und in der letzten Ausgabe seines Lehrbuchs der Chemie zu widerlegen suchte.

Schon 1815 hatte Leopold Gmelin eine Abhandlung über einige Verbindungen des Bors und der Borsäure bekannt gemacht ³⁾. Er untersuchte zuerst die borsäure Baryterde, welche er durch Fällung eines auflöslichen Barytsalzes mittelst einer Auflösung von Borax erhalten hatte. Bei der Bestimmung der Borsäure im Borax legte er das durch die Zusammensetzung der borsäuren Baryterde berechnete Atomgewicht der Borsäure zum Grunde. Wir werden später sehen, daß die durch Borax gefällte borsäure Baryterde weniger Borsäure enthält, als sie der Berechnung nach enthalten sollte. Gmelin mußte daher weniger Borsäure im Borax durch jene Berechnung erhalten, als wirklich darin enthalten ist.

Gmelin machte bei seinen Untersuchungen darauf aufmerksam, daß sich bei der Behandlung von schwefelsaurer Magnesia mit Borax eine merkwürdige Verbindung bilden kann, welche außer borsaurer Magnesia auch noch Natron und Schwefelsäure enthalten könne. Wöhler ⁴⁾, der später

1) Pogg. Ann. Bd. 57, S. 263.

2) Journ. für pract. Chemie Bd. 35, S. 236.

3) Schweigger's Journal Bd. 15, S. 245.

4) Pogg. Ann. Bd. 28, S. 525.

diesen Gegenstand genauer untersuchte, erzeugte durch schwefelsaure Magnesia und Borax ein Doppelsalz aus borsau-rem Natron und borsaurer Magnesia, dessen Zusammensetzung Rammelsberg ¹⁾ später bestimmte. Beide erhielten aber dabei noch neutrale borsaurer Magnesia, und stellten saure Verbindungen von Borsäure mit Magnesia dar, indem sie kohlensaure Magnesia oder Magnesiahydration mit überschüssiger Borsäure behandelten.

Im Jahre 1830 erschien von Tünnermann ²⁾ eine große Arbeit über die Zusammensetzung der borsaurer Verbindungen, in welcher er zu zeigen suchte, daß bei der Zersetzung der borsaurer Salze durch die Auflösungen anderer Salze Zersetzungsproducte entstehen, die der Zusammensetzung der angewandten Salze nicht entsprechen. Bei den Untersuchungen ist indessen nicht die gehörige Genauigkeit beobachtet worden, und sie sind nicht mit der gehörigen Umsicht angestellt.

Einige Jahre darauf, im Jahre 1834 erschien eine ausführliche Abhandlung von Barentin über die borsaurer Salze ³⁾, in welcher die wichtigsten borsaurer Verbindungen nach besseren Methoden der Untersuchung unterworfen worden waren, als dies von Tünnermann geschehen war.

In den darauf folgenden Jahren haben sich nur wenige Chemiker mit der Untersuchung der borsaurer Salze beschäftigt. Boley stellte 1848 durch Behandlung von Borax mit einer Auflösung von Chlorammonium das vierfach-borsaurer Natron dar ⁴⁾. Herapath untersuchte 1849 die Verbindungen der Borsäure mit dem Bleioxyd ⁵⁾, deren Resultate später mit den in dieser Abhandlung beschriebenen werden verglichen werden, was auch bei den Ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 49, S. 451.

2) Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie Bd. 2, S. 1.

3) *De boratibus, dissertatio chemica.* Berlin 1834.

4) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 68, S. 122.

5) Journ. für practische Chemie Bd. 47, S. 225.

suchen von Laurent der Fall seyn soll, welche derselbe 1850 über die borsauen Salze anstellte ¹⁾).

Im Jahre 1830 fand ich bei qualitativen Untersuchungen, die ich für die Ausarbeitung meines Handbuches der analytischen Chemie, angestellt hatte, dafs eine verdünnte Auflösung von Borax gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd sich ganz anders verhalte als eine concentrirte ²⁾. Aus letzterer wurde weifses borsaures Silberoxyd erhalten, das in vielem Wasser vollkommen auflöslich ist, während durch eine verdünnte Boraxlösung reines Silberoxyd von gelbbrauner Farbe niedergeschlagen wird, das durch vieles Wasser nicht gelöst wird. Ich bemerkte hierbei, dafs in einer verdünnten Auflösung von Borax die Wirkung der Borsäure, wenigstens gegen eine Silberoxydlösung, so gänzlich verschwinde, dafs sie nur wie reines Alkali gegen dieselbe wirkt. — In neuester Zeit ist auch Schweitzer ³⁾ durch ähnliche Versuche zu demselben Schlufs gelangt.

Das sonderbare Verhalten des Borax gegen eine Silberoxydauflösung hat fortwährend meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Es wurde mir dadurch klar, dafs bei den Auflösungen der Salze das Wasser keine so indifferente Rolle spiele, wie man bisher anzunehmen geneigt war, und dafs durch eine grofse Menge desselben selbst solche Salze zersetzt werden können, die oft zu den beständigsten gezählt wurden.

Wenn man Borax in Wasser auflöst, so ist in der Auflösung das Natron mit der Borsäure nicht in dem nämlichen Verhältnifs verbunden, wie im festen Salze, wenigstens nicht, wenn die Auflösung sehr verdünnt ist. Das Wasser äufsert eine gröfsere Verwandtschaft zum Natron als zur Borsäure und verbindet sich mit jenem als Säure, und diefs geschieht um so vollständiger, je gröfser die chemische Masse des Wassers wirkt.

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd 76, S. 257.

2) Pogg. Ann. Bd. 19, S. 153.

3) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Heft 4, S. 1.

Ganz indessen ist aber auch in einer sehr verdünnten Boraxlösung die Verwandtschaft des Natrons zur Borsäure durch das Wasser nicht aufgehoben. Denn beim Kochen einer sehr verdünnten Boraxlösung verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Wassers keine Borsäure, und die feuerbeständigen Alkalien, aber fast nur diese allein unter allen Basen, können die Verflüchtigung der Borsäure mit den Wasserdämpfen vollkommen verhindern¹⁾).

Ich habe schon früher, in der Einleitung zu dieser Arbeit, darauf aufmerksam gemacht, daß nur solche Salze sich unzersetzt im Wasser aufzulösen scheinen, die aus einer starken Säure und einer starken Base bestehen, wie z. B. das neutrale schwefelsaure Kali oder Natron. Obgleich das Wasser sowohl gegen die Schwefelsäure als auch gegen das Alkali eine nicht unbedeutende Verwandtschaft äußert, so müssen sich in diesem Falle die Verwandtschaften, die des Wassers, als Base betrachtet, zur Schwefelsäure, und die es als Säure zum Alkali äußert, so das Gleichgewicht halten, daß dadurch die zersetzende Wirkung des Wassers ganz gehemmt wird. Ist aber in einem Salze eine starke Base mit einer schwachen Säure verbunden, wie im Borax, so ist die Verwandtschaft des Wassers zur Base weit größer, als die zur Säure, und in einer verdünnten Auflösung von Borax kann daher Natronhydrat neben Borsäure bestehen. Diese ist in diesem Falle eben so wenig im Stande das Wasser aus dem Natronhydrate auszutreiben, wie Kohlensäure aus kohlensaurem Alkali, denn es kann in ziemlich concentrirten Auflösungen des letzteren freie Borsäure selbst nicht durch Erhitzung eine Zersetzung bewirken, und eine Entwicklung von Kohlensäure veranlassen. — Die viel größere Verwandtschaft des Wassers zum Natron als zur Borsäure giebt sich auch schon dadurch zu erkennen, daß wir letztere leicht wasserfrei darstellen können, ersteres aber nicht. Bei höheren Temperaturen freilich ändern sich die Verwandtschaften und schon wegen der schwereren Flüchtigkeit der Borsäure

1) Pogg. Ann. Bd. 80, S. 276.

verbindet sich dieselbe bekanntlich beim Schmelzen mit dem Natron, und treibt aus diesem sowohl Wasser als Kohlensäure aus.

Dafs Kohlensäure und Borsäure als gleich schwache Säuren in vielen Fällen auftreten, zeigt sich besonders in ihrem Verhalten zu Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle, aus denen durch jene Säure in der Kälte fast kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden kann und beim Erhitzen nicht mehr, als ein Strom von Kohlensäuregas aus der erhitzten Auflösung entwickelt haben würde.

Wenn wir ein lösliches Salz in Wasser auflösen, so ist diese Auflösung daher ähnlich zu betrachten, wie die Auflösung eines im Wasser unlöslichen Salzes in einer Säure. Dafs eine Auflösung von phosphorsaurer Kalkerde in Salpetersäure nicht wie eine Auflösung ohne Zersetzung angesehen werden kann, ist klar; wie viel Base aber die Salpetersäure dem unlöslichen Salze entzieht, und wie viel salpetersaure Kalkerde sich neben auflöslicher saurer phosphorsaurer Kalkerde oder neben freier Phosphorsäure bildet, mag wenigstens schwerer durch Versuche zu bestimmen seyn, als wie viel Wasser nöthig ist, um in einer Auflösung von Borax das Natronhydrat von der Borsäure zu trennen.

Nur in manchen Fällen kann man den Grad der Zersetzung unlöslicher oder auch in Wasser löslicher Salze durch Säuren vermittelst Versuche verfolgen. Es ist bekannt, dafs die Meta- und die Pyrophosphorsäure, wenn sie mit der sehr schwachen Base Wasser verbunden und in derselben aufgelöst sind, bald in gewöhnliche Phosphorsäure übergehen, und dann unter den bekannten Vorsichtsmaafsregeln gelbe Niederschläge mit Silberoxydlösungen hervorbringen. Schnell geschieht diese Umwandlung durchs Kochen. Sind hingegen jene Modificationen der Phosphorsäure mit starken Basen verbunden, so können sie in diesen Verbindungen nicht die Metamorphose in gewöhnliche Phosphorsäure erleiden, wenn sie auch auf die verschiedenste Weise mit Wasser behandelt werden. Die Auf-

lösung des pyrophosphorsauren Natrons, auch wenn man sie verdünnt, kann viele Jahre hindurch aufbewahrt werden, ohne sich im Mindesten zu verändern, und eben so wenig erleiden die unlöslichen pyrophosphorsauren Salze eine Zersetzung, wenn man sie mit Wasser behandelt. Löst man die unlöslichen in der Kälte in einer Säure auf, oder fügt man zu der Auflösung der löslichen Salze eine Säure hinzu, so bleibt in ihnen in der Kälte die Pyrophosphorsäure noch unverändert, und man erhält bekanntlich nach Sättigung mit Ammoniak durch Silberoxydlösung noch einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd. Die angewandte Säure hat also noch keine Trennung der Base von der Pyrophosphorsäure bewirkt. Erhitzt man aber das Ganze, so bewirkt die Säure die Zersetzung; bei erhöhter Temperatur entreißt sie den Basen die Pyrophosphorsäure, welche nun leicht im freien Zustande bei erhöhter Temperatur in gewöhnliche Phosphorsäure übergehen kann. Diese Umwandlung ist um so vollständiger, je stärker die angewandte Säure als Säure, je concentrirter sie ist, und je länger die Erhitzung gedauert hat, das heisst, je vollständiger die Zersetzung der pyrophosphorsauren Salze, und die Isolirung der Pyrophosphorsäure erfolgt ist. Sie glückt daher am vollständigsten, wenn man sich der heissen concentrirten Schwefelsäure bedient, durch Salpetersäure und durch Chlorwasserstoffsäure ist es schwer, durch Erhitzen die letzten Spuren der Pyrophosphorsäure in Phosphorsäure zu verwandeln, und bei Anwendung von Essigsäure, welche überhaupt nur sehr wenig auflösend auf unlösliche pyrophosphorsaure Salze wirkt, ist die Umwandlung nur höchst unvollständig.

Die Zersetzung des Borax durch eine grosse Menge von Wasser kann durch Versuche deutlich gemacht werden.

Setzt man zu einem Volumen einer concentrirten Boraxlösung so viel von einer durch Essigsäure gerötheten Lackmustinctur, dafs die rothe Farbe derselben grösstentheils aber nicht völlig verschwindet, und noch deutlich roth genannt werden kann, so geht dieselbe in ein Blau

über, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird. Durch die grössere Verdünnung ist zwar die Farbe bedeutend lichter geworden, aber sie hat den Stich ins Rothe verloren.

Um das Resultat dieses Versuches unzweideutig beurtheilen zu können, kann man ihn auf folgende Weise ausführen. Man fülle ein cylindrisches Glas, z. B. ein sogenanntes Reagensglas mit der concentrirten Boraxlösung, welche auf die angeführte Weise schwach roth gefärbt ist. Man giesse ein gleiches Volumen dieser rothen Lösung in ein Cylinderglas, welches aber von weit größerem Durchmesser seyn muß. Man vergleiche nun den Durchmesser des Reagensglases mit dem des Cylinderglases, und verdünne die Lösung in dem letzteren mit so viel Wasser, als dem Durchmesser dieses Glases entspricht. Verhält sich der Durchmesser beider Gläser z. B. wie 1:4, so giesse man zu einem Volumen der rothen Lösung drei Volumina Wasser. Vergleicht man nun die Farbe der concentrirten Lösung im Reagensglase mit der der verdünnten im Cylinderglase, so überzeugt man sich leicht, daß die beiden Lösungen bei nun gleicher Intensität in der Farbe eine verschiedene Nüance zeigen. Die verdünnte Lösung ist blau, während die concentrirte röthlich erscheint. Der Unterschied in der Farbe ist um so größer je größer der Unterschied im Durchmesser bei beiden Gläsern ist, je mehr man also die Lösung im Cylinderglase mit Wasser verdünnen muß. Auch ist anzurathen den Erfolg erst nach einiger Zeit zu beurtheilen.

Ein gleiches Resultat erhält man, wenn man statt der Lösung des gewöhnlichen Borax die des neutralen anwendet. Derselbe ist weit auflöslicher als der gewöhnliche Borax, das Resultat ist daher noch auffallender, nur muß man bei diesem Versuch größere Vorsicht anwenden, da durch Hinzufügung der rothen Lackmustinctur zur concentrirten Lösung des neutralen Borax wegen des Einflusses der freien Essigsäure, wenn deren Menge etwas bedeutend ist, sich gewöhnlicher Borax ausscheiden kann.

Ich habe verschiedene Gegenversuche angestellt, um

mich bestimmt zu überzeugen, daß der Uebergang der rothen Farbe zur blauen vermittelt der Verdünnung mit Wasser nur von Zersetzung des Borax durchs Wasser herrührt. Rothe Lackmustinctur allein erleidet nach Verdünnung mit Wasser bei gleicher Intensität der Farbe keine Veränderung in der Nüance derselben. Eben so wenig verändern durch ähnliche Versuche Auflösungen von alkalischen Salzen mit schwachen Säuren, wie z. B. neutrales essigsaures Alkali, nach der Färbung vermittelt rother Lackmustinctur durch Verdünnung mit Wasser ihre Farbe.

Nur die Lösung des krystallisirten kiesel-sauren Natrons verhält sich, nachdem sie durch rothe Lackmustinctur geröthet, bei der Verdünnung mit Wasser, wie die Lösungen des Borax. Dieser Versuch ist aber mit Vorsicht anzustellen, und man darf die Lösung des Salzes nicht in einem zu concentrirten Zustande mit rother Lackmustinctur versetzen, da sich dadurch leicht Kieselsäure gallertartig abscheidet. Ich werde aber in der Folge, wenn ich von dem Verhalten des Wassers gegen Kieselsäure in kiesel-sauren Salzen handeln werde, auf diesen Versuch zurückkommen.

Die Borsäure kann die stark basischen Eigenschaften der Alkalien und anderer starker Basen nicht stärker abstopfen, als die Kohlensäure, und obgleich der Borax mit Recht als ein saures Salz betrachtet werden kann, so zeigt er hinsichtlich seiner Reactionen eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit dem kohlensauren Kali oder Natron. Ich will nur einiger dieser ähnlichen Reactionen hier Erwähnung thun.

Schmelzt man wasserfreien neutralen Borax mit einem gleichen Gewicht von Schwefel zusammen, so erhält man ein förmliches Hepar sulphuris, wie durchs Schmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Alkali. Die gelb gefärbte Auflösung läßt durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefel von weißer Farbe fallen, und die von diesem getrennte Flüssigkeit giebt mit Chlorbaryum eine Fällung von schwe-

felsaurer Baryterde. — Wird gewöhnlicher Borax im wasserfreien Zustande mit Schwefel zusammengeschmolzen, so ist die Bildung von Hepar nur sehr beschränkt; die Auflösung ist nur sehr schwach gelb gefärbt, durch Chlorwasserstoffsäure wird aus ihr nur wenig Schwefel, aber viel Borsäure gefällt, und sie enthält nur eine geringe Menge von Schwefelsäure.

Kocht man eine Auflösung von neutralem Borax, welcher frei von kohlensaurem Natron ist, mit Schwefel, so wird ein großer Theil von demselben aufgelöst, und man erhält eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, wie durch längeres Kochen einer Auflösung von kohlensaurem Natron mit Schwefel. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird aus ihr Schwefel von weißer Farbe gefällt, aber die davon getrennte Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. — Auch durch längeres Kochen einer Auflösung von gewöhnlichem Borax mit Schwefel wird von letzterem aufgelöst, jedoch lange nicht so viel wie vom neutralen Borax; die Auflösung ist schwächer gelb gefärbt, sie läßt durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefel fallen, und enthält keine Schwefelsäure. Jedenfalls erhält man aber durch gewöhnlichen Borax deutlicher ein Hepar auf nassem Wege durchs Kochen seiner Lösung mit Schwefel als durchs Schmelzen.

Aus Auflösungen ammoniakalischer Salze entwickelt kohlen-saures Alkali Ammoniak. Dasselbe thut nicht nur der neutrale, sondern auch der gewöhnliche Borax, und es kann sich im letzteren Falle das von Boley dargestellte vierfach-borsaure Natron bilden. Bei diesen verschiedenen Zersetzungen findet nur der Unterschied statt, daß bei Anwendung der kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure, da sie leicht Gasgestalt annimmt, aus der Auflösung größtentheils entweichen kann, die Borsäure aber aufgelöst bleibt. Aber die Borsäure hat wie die Kohlensäure nur eine schwache Verwandtschaft zum Ammoniak, und Wasser kann aus dem borsauern Ammoniak schon Ammoniak verjagen.

Wenn eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zu einer Quecksilberchloridauflösung gesetzt wird, so entsteht bekanntlich ein rothbrauner Niederschlag, der durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels seine Farbe nicht verändert, und aus Quecksilberoxyd, mit Quecksilberchlorid verbunden, besteht.

Ganz dasselbe Verhalten gegen eine Quecksilberchloridauflösung zeigen die Auflösungen sowohl des neutralen als auch des gewöhnlichen Borax. Der entstandene rothbraune Niederschlag besteht ebenfalls aus Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid und enthält keine Borsäure.

Vermischt man eine Auflösung von Quecksilberchloridauflösung mit Chlorammonium und fügt dann kohlensaures Alkali hinzu, so entsteht bekanntlich ein weißer Niederschlag, der sogenannte *Mercurius praecipitatus albus*, der eine ähnliche Zusammensetzung wie die Fällung hat, welche unmittelbar in einer Quecksilberchloridauflösung durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak hervorgebracht wird.

Neutraler und gewöhnlicher Borax verhalten sich aber gegen die mit Chlorammonium versetzte Quecksilberchloridauflösung vollkommen eben so, wie kohlensaures Alkali, und geben einen ganz ähnlichen weißen Niederschlag.

Die Aehnlichkeit zwischen den kohlensauen und den borsauen Alkalien zeigt sich besonders noch in dem Verhalten derselben gegen gewisse Schwefelmetalle, welches schon aus dem Verhalten der borsauen Alkalien gegen Schwefel geschlossen werden kann. Es ist bekannt, daß die Auflösungen der Hydrate der Alkalien diejenigen metallischen Schwefelverbindungen auflösen können, welche Berzelius Sulfide genannt hat. Das Metall des Sulfids oxydirt sich dabei auf Kosten eines Theils des Alkalis zu Säure, welche sich mit dem andern Theile des Alkalis zu einem alkalischen Sauerstoffsalze verbindet, während das reducirte alkalische Metall sich mit dem Schwefel des zersetzten Sulfids und dieses erzeugte alkalische Schwefel-

metall mit dem unzersetzten Sulfide zu einem im Wasser löslichen Schwefelsalze vereinigt.

Ein ähnliches Verhalten wie die Auflösungen der Hydrate der Alkalien äußern gegen die Sulfide auch die Carbonate der Alkalien, nur in einem mindern Grade als jene. Sie lösen z. B. mit Leichtigkeit die Schwefelverbindungen des Arseniks wie die Hydrate der Alkalien auf, und aus diesen Lösungen, so wie aus denen, welche durch die Hydrate der Alkalien bewirkt sind, werden dieselben durch Uebersättigung vermittelst einer Säure gefällt.

Aber ganz ähnlich wie kohlen-saures Alkali verhält sich neutraler und gewöhnlicher Borax gegen Schwefelarsenik. Die Auflösungen beider lösen sowohl das Arseniksulfid (AsS^5) als auch das arsenichte Sulfid (Auripigment, AsS^3) auf, und zwar vollständig doch erst durchs Erhitzen, während die Lösungen der alkalischen Carbonate diese Auflösung schon in der Kälte bewirken können. Aber die Auflösung bleibt auch nach dem Erkalten klar, und setzt kein Schwefelarsenik ab, das aus der Lösung erst durch Zusatz einer Säure gefällt werden kann, welche das alkalische Schwefelmetall, das in diesen Fällen eben so gut entstanden seyn muß, wie durch die Carbonate und Hydrate der Alkalien, zersetzt. Selbst ein lange anhaltender Strom von Kohlensäuregas kann die Fällung des Schwefelarseniks aus der Lösung desselben in Borax bewirken.

Das Verhalten des neutralen und des gewöhnlichen Borax gegen Schwefelantimon ist noch interessanter als das gegen Schwefelarsenik. Es ist bekannt, daß eine Lösung von kohlen-saurem Alkali das antimonichte Sulfid, SbS^3 , durch längeres Kochen aufzulösen vermag, daß aber der allergrößte Theil des aufgelösten Sulfids durchs Erkalten als Kermes minerale sich wieder ausscheidet. Wird die vom ausgeschiedenen Sulfid getrennte Flüssigkeit durch eine Säure zersetzt, so fällt die geringe Menge des Sulfids nieder, welche in dem gebildeten alkalischen Schwefelmetall in der Kälte aufgelöst erhalten wurde, aber das entstandene Antimonoxyd kann durch den Schwefelwasser-

stoff des zersetzten alkalischen Schwefelmetalls nicht vollständig in Schwefelantimon verwandelt werden, und hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser erzeugt daher noch in dieser Flüssigkeit einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon.

Aehnlich verhält sich eine Auflösung von Borax gegen das Schwefelantimon SbS^3 . Letzteres wird durchs Kochen in geringerer Menge als vom kohlen sauren Alkali aufgelöst, und durchs Erkalten scheidet sich das aufgelöste Schwefelantimon fast vollständig aus, so daß die nach 24 Stunden filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt, nur Spuren von Schwefelantimon fallen läßt. Antimonoxyd ist aber noch in der sauren Flüssigkeit enthalten, und Schwefelwasserstoffwasser erzeugt daher in ihr einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon. Durchs Kochen einer Boraxlösung mit dem antimonichten Sulfid SbS^3 erzeugt sich also Schwefelnatrium, welches aber durchs Erkalten durch die Borsäure des Borax wiederum allmähig zersetzt wird, indem sich dann wieder Borax bildet und Schwefelantimon sich ausscheidet.

Wird das Antimonsulfid SbS^5 mit einer Auflösung von kohlen saurem Natron gekocht, so löst es sich völlig auf; es scheidet sich aber schwerlösliches antimonsaures Natron aus. Nach dem Erkalten entsteht ein rother Niederschlag aber kein sehr bedeutender von sich ausscheidendem Schwefelantimon.

Kocht man hingegen das Antimonsulfid SbS^5 mit einer Auflösung von neutralem Borax, so löst er sich darin auf; es scheidet sich nur antimonsaures Natron aus, aber durchs Erkalten kein rothes Schwefelantimon.

Wendet man statt des neutralen die Lösung des gewöhnlichen Borax an, so löst auch diese, doch erst nach längerem Kochen das Antimonsulfid auf. Die heiße filtrirte Lösung setzt aber durchs Erkalten rothes Schwefelantimon ab, und es finden immer neue Ausscheidungen desselben statt, wenn das Ausgeschiedene von Zeit zu Zeit abfiltrirt worden ist. Selbst nach 72 Stunden trübte sich die filtrirte

Lösung von selbst noch; später aber bleibt sie klar, und wurde kaum röthlich von sich ausscheidendem Schwefelantimon, wenn sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, gab aber dann einen, jedoch nicht bedeutenden, rothen Niederschlag vermittelt Schwefelwasserstoffwasser.

Von anderen Salzen ähneln hinsichtlich des Verhaltens zu den Sulfiden des Arseniks und des Antimons den kohlen-sauren Alkalien, außer den borsäuren nur noch die Lösungen der kieselsauren Alkalien. — Wird eine Auflösung von essigsäurem Natron mit Arseniksulfid lange gekocht, so löst sich nur eine höchst unbedeutende Spur davon auf; und kann aus der Auflösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt werden. Aber dies erfolgt un-streitig wohl nur, weil bei dem langen Kochen durch das Wasser eine höchst geringe Menge der flüchtigen Essigsäure ausgetrieben worden ist.

Die Aehnlichkeit der Borsäure und Kohlensäure namentlich auch hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser geht nun besonders aus dem Verhalten hervor, welches die borsäuren Alkalien sowohl der sogenannte neutrale Borax als auch der gewöhnliche Borax in ihren Auflösungen gegen die Auflösungen der Salze anderer Metalloxyde zeigen. Es wird durch Wasser auf eine ähnliche Weise Borsäure ausgetrieben, wie Kohlensäure bei Anwendung der kohlen-sauren Alkalien, und im Allgemeinen kann durch das Wasser um so mehr Borsäure ausgeschieden werden, je mehr das Wasser als chemische Masse wirken kann, das heisst je grössere Quantitäten von ihm angewandt werden, und die Menge der ausgeschiedenen Borsäure wird noch viel bedeutender, wenn bei den Fällungen eine erhöhte Temperatur angewandt wird, also ähnlich den Erscheinungen, welche bei der Zersetzung der Salze der meisten Metalloxyde durch kohlen-saure Alkalien stattfinden. Der Einfluss des Wassers kann sogar bei der Zersetzung der borsäuren Salze in vielen Fällen noch weit deutlicher wahrgenommen werden, als bei der Zersetzung der kohlen-sauren Salze.

Die meisten oder wohl fast alle borsäuren Salze, welche un-

untersucht worden sind, sind durch Fällung des gewöhnlichen Borax hervorgebracht worden. Will man aber die Zusammensetzung der borsäuren Verbindungen mit denen der kohlensauren vergleichen, so muß man nicht die durch neutrale kohlensaure Alkalien erzeugten Niederschläge mit denen zusammenstellen, welche durch Borax erzeugt sind, der ein saures Salz ist, und den doppelt-kohlensauren Alkalien entspricht. Vergleicht man aber das Verhalten der Auflösung des neutralen Borax mit dem der Auflösungen neutraler kohlensaurer Alkalien, namentlich zu den neutralen Salzen mancher starker Basen, so wird man oft eine überraschende Aehnlichkeit nicht verkennen können.

Aufmerksam gemacht durch das sonderbare Verhalten der Boraxlösung gegen salpetersaures Silberoxyd habe ich mich zu verschiedenen Zeiten mit der Untersuchung der borsäuren Salze beschäftigt, aber diesen Gegenstand früher immer wieder bei Seite gesetzt, da ich die vielen anomalen Erscheinungen, die sich mir bei diesen Untersuchungen zeigten, nicht zu enträthseln vermochte. Erst nach der Entdeckung des neutralen Borax fand ich eine Uebereinstimmung in dem Verhalten desselben mit dem der neutralen kohlensauren Alkalien, und nach dieser Zeit erst war es mir möglich die Anomalien, die bei der Zersetzung der Metalloxydsalze durch borsäure Alkalien sich zeigen, auf eine ähnliche Weise wie die, welche durch kohlensaure Alkalien entstehen, zu erklären.

Von den Resultaten dieser Untersuchungen werde ich vorzüglich nur die mittheilen, welche in neuerer Zeit Hr. Weber ausgeführt hat. — Die Analysen waren bedeutend schwieriger, als die der kohlensauren Verbindungen, besonders wenn neben der Borsäure auch noch Alkali bestimmt werden mußte.

(Fortsetzung folgt.)

VIII. Ueber die Bildung der Steinkohle.

(Aus einem Vortrage des Hrn. Prof. Göppert in der Sitzung der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur, am 21. Jan. d. J.)

Die Untersuchungen des Vortragenden bestätigen den vorherrschend pflanzlichen Ursprung der Kohle, indem nur an wenigen Stellen Süßwasser- und Meeresmollusken in derselben aufgefunden worden sind. Es sind vorzugsweise die Stämme der *Stigmarien*, *Sigillarien*, *Lepidodendreen* und *Calamiten*, welche die Masse der Steinkohlenflöze bilden und deren mehr oder minder vollständig erhaltene Rinde meist mit bloßen Augen schon an den charakteristischen Blattnarben erkennbar ist. Wenn die zersetzten Stämme jener Pflanzen noch thonige Ausfüllungsmassen enthielten, so entstanden daraus die unreinen Kohlen, die *Schieferschnüre* und *Brandschiefer*. Die eigenthümlichen pyramidalen oder kreisförmigen Absonderungen der Kohle, welche in ihrer Form an den krystallinischen Schwefelspießglanz oder Zinnober erinnern, so wie die unregelmäßig concentrischen Kreise der *Augenkohle* sind durchaus nicht von organischem Ursprung. Dagegen zeigt der sogenannte *faserige Anthracit* oder die *mineralische Holzkohle*, welche in Schichten von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll jede wahre Steinkohle älterer Formation begleitet und in dieser Art des Vorkommens eins der wichtigsten Unterscheidungszeichen derselben ist, unter dem Mikroskop die wohlerhaltene Structur der *Araucarien*, und erscheint nicht selten in mächtigen Stämmen, welche dem *Araucarites carbonarius* angehören. Außerdem kommen noch *Calamiten*, sehr selten dagegen die übrigen Stämme in dem Zustande der Faserkohle vor, die stets von Schwefelkies begleitet, übrigens leicht verbrennlich und durchaus nicht von anthracitischer Beschaffenheit ist.

Es stellt sich gegenwärtig heraus, daß man mit Unrecht den Farrn einen so bedeutenden Antheil an der Stein-

kohlenbildung zuschreibt, da die Baumfarn im Gegentheil hier bisher nur in sehr wenigen Exemplaren aufgefunden wurden; denn die *Psarolithen* gehören größtentheils dem über der Kohle liegenden rothen Sandstein an. Die Hauptmasse bilden ganz unzweifelhaft die *Sigillarien* mit den *Stigmarien*, dann folgen die *Araucarien* und *Calamiten*, dann erst die *Lepidendreen*, die *Farn* und die übrigen Pflanzenfamilien der Steinkohlen.

Diese Pflanzen wurden überschwemmt und zersetzten sich alsdann in ihrem Innern, so daß nur die Rinde sich mehr oder minder vollständig erhielt; diese wurde unter Einwirkung von Druck auf nassem Wege in Kohle verwandelt, während das innere Gewebe der Stämme ebenfalls zur Bildung der Flötze beitrug, wie gegenwärtig analytisch und synthetisch nachgewiesen ist. Die Erhaltung der Rinde erklärt sich aus der Thatsache, daß auch bei noch jetzt lebenden Stämmen das Gewebe derselben am längsten der Fäulniß widersteht, wie unter anderen Versuche an *Arum arborescens* bewiesen, welches seit dem Jahre 1843 macerirt, bis 1849 seine Rinde vollständig behielt, während die Gefäßbündel des Innern sich ganz aufgelöst hatten; in diesem Zustande fossilisirt, würde die Rinde die Form des Stammes vollständig wiedergeben. Gegenwärtig ist die Rinde in einzelne Stücke zerfallen und würde in fossilern Zustande nur wenig oder gar keine Charaktere der Mutterpflanze an sich tragen. So erklärt sich aus dem verschiedenen Fäulnißgrade der Pflanzenstämme vor ihrer Umwandlung in Kohle die sehr verschiedene Erhaltung derselben in Flötzen. Nur einzelne Gruben bieten Kohlen, von denen jedes Stück als ein Herbarium der Vorwelt zu betrachten ist; dieß gilt von mehreren in dem *Saarbrücker* und *Westphälischen* Revier, und in Oberschlesien namentlich in dem ganzen *Nikolaier* Revier, während beispielsweise in der Kohle des *Waldenburger* Reviers sich die Pflanzen, aus denen sie entstanden ist, in diesem Grade weit seltener nachweisen läßt.

Von dem größten Einflusse bei der Fäulniß der Stämme

war neben der Zeit und der Temperatur noch die Höhe der Wasserschicht, in sofern durch dieselbe der Luftzutritt mehr oder minder verhindert wurde, wie unmittelbare Macerationsversuche, die unter andern auch an *Moosen* angestellt wurden, anschaulich machen. Aehnliche Versuche an *Flechten* ergaben, daß diese Pflanzen unter einer Wasserschicht von 6 bis 8 Zoll allerdings sich rasch zersetzen, daß dieselben dagegen unter einer Schicht von 12 bis 36 Zoll sich seit dem November 1850 bis jetzt ziemlich gut erhalten haben, so daß es schwer erklärlich ist, wenn wirklich Flechten in der Flora der Steinkohlenformation existirten, warum dieselben sich nicht in fossilem Zustande nachweisen lassen. Für die *Steinflechten* ist die Ursache dieser Erscheinung wahrscheinlich in der starken Zertrümmerung und Zersetzung der Felsen zu suchen, auf denen dieselben vegetirten.

Daß endlich die Pflanzen, welche gegenwärtig die Steinkohlenlager bilden, an derselben Stelle, wo sie wuchsen, sich in die Kohle umgewandelt haben, läßt sich nach den neuesten Untersuchungen mit der größten Wahrscheinlichkeit behaupten.

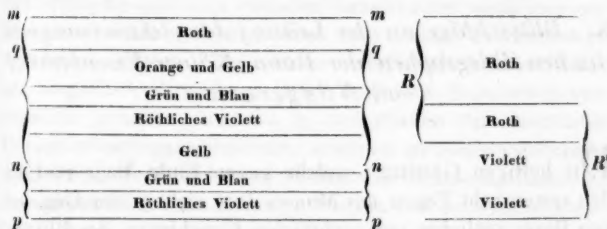
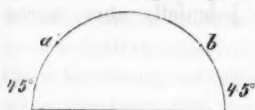
Zur Erläuterung wurden die charakterischen, in der Steinkohle enthaltenen Pflanzenformen aus der Sammlung des Vortragenden vorgelegt.

IX. Beobachtung eines ungewöhnlichen Regenbogens; aus einem Briefe des Hrn. Dr. Beer.

Trier, 4. April 1852.

— Ich ergreife diese Gelegenheit, um Ihnen noch von einem interessanten meteorologisch-optischen Phänomen Mittheilung zu machen, das sich mir auf meiner Reise von Bonn hierher am 30. März zu Coblenz darbot. Als ich nämlich dort zur Zeit des Sonnen-Unterganges längs dem

Rheine einherging, wurde ich, während sich ein leichter Gewitter-Regen ergoß, einen Regenbogen gewahr, dessen farbige Zusammensetzung von der normalen theilweise abwich. Der Bogen hatte die Gestalt eines Halbkreises und war von dem größeren Nebenbogen begleitet. Seine beiden auf der Erde stehenden Enden zeigten die gewöhnliche Färbung, nur trat, wahrscheinlich weil das Sonnenlicht stark gelb gefärbt war, das Violett fast ganz zurück. In dem höheren Theile von *a* bis *b* aber zeigte sich die hier angegebene eigenthümliche Farbenordnung.



Von *mm* bis *nn* folgten sich die gewöhnlichen Farben, nur dafs der unterste Bogen, welcher violett seyn sollte, röthlich erschien. Von *nn* aber bis *pp* waren aufsergewöhnliche Farben, welche in Ordnung und Breite merklich übereinstimmten mit der zwischen *qq* und *nn* gelegenen Zone. Hiernach verhielt sich die Sache so, als ob sich zwei Regenbogen *R* und *R'* vorgefunden, die sich theilweise deckten. Das Roth des Bogens *R'* störte in seinem schwächeren äufseren Theile die Farben von *R* nicht und verliel nur in seinem stärkeren Theile dem Violett des letzteren eine röthliche Färbung. Und das schwache Violett des Bogens *R* störte die Farben von *R'* nicht merklich. Ich kam sogleich auf die Vermuthung, dafs die unteren aufsergewöhnlichen Farben dem Regenbogen zuzuschreiben seyen, welcher der Interferenz seine Entstehung verdankt. Da ich jedoch die Theorie des letzteren nicht

kenne, und auch hier keine Gelegenheit zum Nachschlagen habe, so konnte ich mir hierüber keine Gewissheit verschaffen, und muß somit Ihnen die Deutung des beschriebenen Phänomenes überlassen. Soviel ich mich erinnere, soll der Interferenz-Bogen nur bei kleinen und nahezu gleich großen Regentropfen zum Entstehen kommen. Bei dem (von Donner begleiteten) Gewitter-Regen, dessen ich erwähnte, mögen wohl die Regentropfen nahe gleich groß gewesen seyn, jedenfalls aber waren sie nicht klein.

*X. Blitzschläge an der Leitung des elektro-magnetischen Telegraphen der Bonn-Kölner Eisenbahn;
von Nöggerath.*

Die heftigen Gewitter, welche gegen Ende Mai's und in den ersten acht Tagen des Monats Juni sich in der Gegend von Bonn entluden und mehrfaches Einschlagen des Blitzes zur Folge hatten, wobei einige Tödtungen von Menschen und Vieh vorgekommen sind, brachten auch einige Zerstörungen an der Leitung des elektro-magnetischen Telegraphen der Bonn-Kölner Eisenbahn hervor, welche in ihren Eigenthümlichkeiten denkwürdig genug erscheinen, um hier näher beschrieben zu werden.

An den beiden Tagen, am 27. Mai Nachmittags zwischen 3 und 3½ Uhr, und am 8. Juni Nachmittags 3¾ Uhr fanden diese Ereignisse statt. Sie waren in ihren Folgen einander ähnlich, aber kräftiger am 8. Juni, als am 27. Mai. Am ersteren Tage hat der Blitz sich am Telegraphendrahte unfern des Bonner Bahnhofs, zwischen der Endenicher StraÙe und der sogenannten HeerstraÙe, welche die Eisenbahn einschneidet, entladen. Auf dieser Strecke waren nämlich siebzehn Telegraphen-Stangen, die eine von der anderen ungefähr 80 Fufs entfernt, mehr oder weniger be-

schädigt worden. Die Beschädigungen bestanden darin, daß von diesen siebzehn Stangen an ihrem Umfange, fast in langgezogenen Spiralwindungen, 1 bis 2 Zoll dicke, einen halben bis 2 Fufs lange Splitter Holz herausgerissen und theils umher geworfen waren, theils noch an den Pfählen saßen. Diese Zerstörung ist nicht so tiefgreifend, daß die Stangen unbrauchbar sind; auch haben die Leitungsdrähte und die gläsernen Isolir-Hütchen durchaus keine Beschädigungen erlitten. Die telegraphischen Blitzableiter in den Stationshäusern, aus zwei Platten von Schmiede-Eisen bestehend, zwischen welchen, nach dem Steinheil'schen Principe, die atmosphärische Elektrizität in Funken überspringen und sich entladen kann, hatten auch ihre gehörigen Dienste geleistet, aber eine kleine, merkwürdige Alteration erlitten. Diese Platten sind nämlich durch kleine mit Siegelack-Firnifs angestrichene Papier-Scheibchen von einander gehalten, und wo an den Platten der elektrische Funke überggesprungen war, erschien an einer rundlichen Stelle von 1 bis 3 Linien Breite das Schmiede-Eisen so angeschmolzen, daß es einige Platten fest an einander gelöthet hatte. Die Schmelzung liefs sich auch an den kugelförmigen Hervorragungen auf den Eisenplatten mit dem bewaffneten Auge ganz deutlich bemerken. Diese Wirkungen waren an den Blitzableiter-Platten auf den Stationen Bonn, Roisdorf, Sechtem, Brühl, nicht auf der Station Kalscheuren, aber auch wieder auf der Station Köln vorgekommen. Auf der Station Roisdorf war aber auch noch ein feiner kupferner Leitungsdraht im Telegraphen-Apparate selbst durch- und knopfförmig abgeschmolzen, wodurch der Apparat momentan unbrauchbar wurde.

Am 27. Mai waren zehn Telegraphen-Stangen zwischen dem Tannenbusch und Roisdorf ebenfalls in der oben angegebenen Weise beschädigt worden; eine schon im Innern faul gewesene ist aber so stark beschädigt, daß man sie hat auswechseln müssen. Die Draht-Leitung hatte auch nicht gelitten; das Anschmelzen der Blitzableiter-Platten war nur auf der Station Bonn bemerkt worden, und Be-

schädigungen des Telegraphen-Apparats selbst sind auf keiner Station vorgekommen.

Die Annahme, daß der Blitz in der Luft sich getheilt habe und in dieser Weise in resp. siebzehn und zehn Telegraphen-Stangen zugleich eingeschlagen sey, entbehrt aller Wahrscheinlichkeit. Die Blitz-Entladung muß sich vielmehr auf den Leitungsdraht geworfen haben. Die Leitungsdrähte sind nämlich um die an den Stangen befestigten gläsernen Isolir-Hütchen geschlungen, und von diesen Drähten hat sich über die nasse Oberfläche der Isolir-Hütchen (in beiden Fällen regnete es nämlich) ein Theil der reichen Elektricitäts-Beladung des Drahts die Stangen entlang nach der Erde verbreitet. Aehnliche Zersplitterungen mehrerer in einer Reihe auf einander folgenden Telegraphen-Stangen sind anderwärts schon öfter vorgekommen und beschrieben worden. Jene Zerstörungen haben wahrscheinlich darin ihren Grund, daß die Elektricität das Wasser, welches sich während des Gewitter-Regens in die zahlreichen Spalten und Risse des Holzes gezogen hat, plötzlich verdampft, in seine gasförmigen Bestandtheile zerlegt. In dem Falle vom 8. Juni muß die Beladung des Leitungsdrahtes mit Elektricität eine ganz außerordentlich reiche gewesen seyn, indem sie, nach der Abgabe eines gewiß sehr bedeutenden Quantum an die siebzehn beschädigten Stangen und nach einer Fortleitung von beinahe vier Meilen Länge bis nach Köln, dort noch beim Ueberspringen auf den Platten des telegraphischen Blitzableiters das Gufseisen derselben anschmelzen konnte.

Diese interessanten Fälle belehren von Neuem, daß die hoch in die Luft ragenden Telegraphen-Leitungen bei Gewittern den Wagen-Zügen einen bedeutenden Schutz gegen das Einschlagen des Blitzes gewähren können, so wie auch, daß die telegraphischen Blitzableiter auf den Stationen sowohl die Menschen bei den Telegraphen-Apparaten als die letzteren selbst gut zu schützen vermögen.

Bonn, den 11. Juni 1852.

XI. Wirkungen des Blitzes an den Leitungen der elektro-magnetischen Telegraphen-Linien der Köln-Mindener Eisenbahn; von B. v. Minckwitz.

Zur Bestätigung der vom Geh. Bergrath Hrn. Nöggerath mitgetheilten Ansicht über die Art der stattgefundenen Entladung des elektrischen Fluidums auf die Drahtleitung des elektro-magnetischen Telegraphen der Bonn-Kölner Eisenbahn am 27. Mai, resp. 8. Juni d. J., möchten noch folgende Notizen dienen.

Ein am 8. d. Mts. über Düsseldorf hinziehendes starkes Gewitter zerstörte in der Gegend von Deerendorf zwischen 8 und 10 Uhr Abends auch einen Theil der Drahtleitung des elektrischen Telegraphen der Köln-Mindener Bahn. Auf einer Strecke von 160 Ruthen Länge ward der Kupferdraht der Leitung für die durchgehende Correspondenz an zehn verschiedenen Stellen zerschmolzen, und neun Telegraphenstangen wurden vom Blitze so getroffen, daß sie durch neue ersetzt werden mußten. Die von der oberhalb liegenden starken Eisendraht-Leitung (für die Local-Correspondenz) nach den einzelnen Auslösewerken der Signalglocken auf den Wärterhäusern herabführenden feinen Kupferdrähte waren von Station Düsseldorf ab bis Wärterposten 87, auf einer Länge der Bahn von etwa 1000 Ruthen, alle abgeschmolzen und hatten somit den beabsichtigten Zweck, den Wärter vor Blitzschlag zu schützen, fast vollständig erreicht. Die Glockenwerke im Innern der Wärterhäuser, resp. Buden, waren unverletzt, mit Ausnahme von drei Stück, bei welchen ein Ueberschufs atmosphärischer Elektricität die äußere Lage der mit Seide übersponnenen Kupferdraht-Umwindungen der Elektro-Magnete erreicht und an der Stelle durchbrochen hatte, wo dieselben auf einer eisernen Platte aufliegen, wodurch ein Zusammenschmelzen von 2 bis 3 an einander liegenden Windungen auf einer Länge von beiläufig 3 Linien statt

hatte. Ein sehr starker Blitzschlag erreichte auch das Innere einer Wärterbude (No. 84), zertrümmerte deren Fenster und einen großen Theil des innern und äußern Pliesterwerks; der darin sitzende Bahnwärter ward zu Boden geworfen, ohne jedoch irgend eine Verletzung davon zu tragen.

Dieser letzte Fall wird dadurch erklärlich, daß die Pliesterruthen auf Bord mit im Zickzack überzogenen Eisendraht genagelt und verputzt sind, und so der durch die Risse des Putzes eingedrungene Regen dem von der Drahtleitung abgesprungenen elektrischen Funken zu einem vortrefflichen Leiter diene. Die im Freien stehenden tannenen Stangen, wie sie zu Telegraphen-Leitungen benutzt werden, haben bekanntlich das Bestreben, ihre Oberfläche nach der Sonne zu drehen, wodurch die Längenfaser des Holzes nach und nach spiralförmig gewunden und diese Richtung selbstredend auch den mit der Faser gleichlaufenden Luftrissen mitgetheilt wird. In diesen Rissen sammelt sich die aus der Atmosphäre niedergeschlagene Feuchtigkeit an und bildet bei Gewittern gute Leiter für elektrische Entladungen, natürliche Blitzableiter. Die Aufseerungen des Blitzes an diesen Stangen findet man daher in der Regel in spiralförmigen, den Längentrissen des Holzes folgenden, fast regelmäßigen Abschälungen des äußeren Splintes von der Tiefe des früheren Risses bis kurz vor dem Standpunkt der Stange in der Erde. Die Breite dieser Abschälungen an den vorerwähnten neun Stangen ist verschieden: 1 bis 3 Zoll, an jeder einzelnen Stange aber fast gleichmäßig; die verletzten Stellen zeigen gesundes, frisches Holz, ausgenommen an einer Stange, an welcher der Blitz eine mit einem dünnen Span belegte schwärzlich braun gefärbte Rinne hinterlassen hat.

Die getroffenen Stangen standen nicht neben einander und hatten, nach den gemachten Beobachtungen, jede für sich ihre Zersplitterung einem besonderen Blitzschlage zu danken, der in dieser Weise nur eine kurze Strecke des wirklichen Leitungsdrahtes durchlief. Ob bei dieser Ge-

legenheit gleichzeitig auch der letztere geschmolzen wurde, läßt sich nicht feststellen, als wahrscheinlich aber annehmen, da die Heftigkeit der einzelnen Entladungen sehr intensiv gewesen seyn muß, weil neben der Zersplitterung der Stangen und dem Zerschmelzen des starken kupfernen Leitungsdrahtes auch die meisten gläsernen Isolirhütchen zerschellt und die eisernen Stützen derselben fortgeschleudert wurden.

Köln, 12. Juni 1852.

XII. *Ueber die Anwendung der Theorie der Capillarphänomene; von Hrn. P. Desains.*

(*Compt rend. T. XXXIV. p. 765.*)

Eine der Hauptanwendungen der Theorie der Capillarphänomene war bisher die Berechnung der Depressionen des Quecksilbers im Barometer; eine andere, ebenso nützlich für chemische Untersuchungen ist die Entwerfung von Tafeln zur Berichtigung der Messungen von Gasen, die entweder über Quecksilber oder Wasser in graduirten Röhren enthalten sind. Im ersten Falle nämlich muß man dem Gasvolum, gezählt von der Wölbung der Röhre bis zur Tangentialebene am Scheitel der Convexität des Quecksilbers, den von dieser Ebene, der Quecksilberfläche und dem Glase eingeschlossenen Meniskus hinzufügen; im zweiten dagegen muß man das Volum des Meniskus abziehen von dem des Gases, gerechnet ebenso bis zur Tangentialebene an der Concavität des Wassers. Es handelt sich also darum, für beide Fälle die Berichtigung aufzusuchen und auszudrücken durch die Höhe eines dem Meniskus gleichen Cylinders, welcher mit der Röhre gleiche Grundfläche hat. Schon Hr. Danger hat für Quecksilber in Glocken, deren Durchmesser von 0,5 bis 30 Millimeter gehen, diese Höhen

experimentell bestimmt¹⁾. In der Arbeit, die ich jetzt der Academie vorlege, habe ich die Laplace'sche Theorie auf die zahlreichen und genauen Versuche des Hrn. Danger angewandt und alsdann eine Berichtigungstafel für über Wasser aufgefangene Gase construiert.

Zunächst zeige ich, daß die Höhe m des dem Meniskus gleichen Cylinders, um welchen man das gemessene Volumen berichtigen muß, gegeben ist durch die sehr einfache Relation:

$$m = \frac{a^2 \cos \omega}{\alpha} - h; \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ω ist der Winkel, den die Flüssigkeit mit der Röhrenwand bildet, α der Radius derselben, h die Hebung oder Senkung des Scheitels der krummen Fläche über oder unter das äußere Niveau, a^2 ist eine Constante dergestalt, daß $\frac{a^2 \cos \omega}{r}$ die Hebung oder Senkung in einer äußerst engen Röhre vom Radius r vorstellt.

Um nun die Versuche des Hrn. Danger zu berechnen suche ich h mittelst der Laplace'schen Formeln und leite m daraus ab. Die Gleichungen des Letzteren lehren auch den Pfeil des Meniskus kennen d. h. den Abstand der Grundfläche vom Scheitel der krummen Fläche, welchen Hr. Danger ebenfalls gemessen hat und ich auch mit der Theorie verglichen habe. Die Uebereinstimmung ist so groß, daß bei 56 Vergleichen die Unterschiede zwischen Rechnung und Erfahrung niemals $\frac{1}{15}$ überstiegen, und in den meisten Fällen nicht einmal $\frac{1}{10}$ Millimeter erreichten. Diese Uebereinstimmung scheint mir eine der schlagendsten Bestätigungen der Capillartheorie zu seyn.

Dieselbe Theorie, auf Wasser angewandt, ist schon bestätigt durch die Versuche von Gay-Lussac über das Aufsteigen dieser Flüssigkeit in engen Röhren, und über das zum Abreißen einer Glasscheibe erforderliche Gewicht. Ich habe sie von neuem bestätigt durch Messung eines andern Phänomens, nämlich die des Pfeils am Meniskus des Was-

1) Diese Ann. Bd. 76, S. 297.

sers in weiten Cylindergläsern. Ich fand den Werth dieses Pfeils $= 4^{\text{mm}},126$ in einer Röhre von $17^{\text{mm}},5$ Radius und $= 3^{\text{mm}},858$ in einer Röhre von $7^{\text{mm}},83$ Radius. Nimmt man nun für die Constante a^2 den Werth an, welchen die älteren Versuche von Gay-Lussac liefern, so geben die Laplace'schen Formeln für diese Pfeile: $4^{\text{mm}},116$ und $3^{\text{mm}},858$.

Nachdem die Theorie durch Messungen so mannigfaltiger Phänomene bestätigt war, konnte ich sie anwenden auf die Entwerfung von Berichtigungstafeln für Gase über Wasser. Ich berechnete h für Röhren von 7 und mehr Millimeter und leitete m mittelst der Gleichung (1) daraus ab. Für enge Röhren berechnete ich h nicht durch Quadraturen, wie ich es beim Quecksilber gethan hatte, sondern maß es direct in zwei Röhren, deren Durchmesser zwischen 2 und 5 Millimeter fielen; für Röhren von geringerem Durchmesser als 1 Millimeter bediente ich mich der von Gay-Lussac gefundenen Werthe von h , und berechnete m für diese Röhren durch die Formel (1), und dann vervollständigte ich die Tafel, die ich hier gebe, durch Einschaltungen. Darin ist α der Halbmesser der Röhre, m die Höhe des dem Meniskus gleichen Cylinders, welchen man vom Glasvolum abziehen muß. Um sich dieser Tafel zu bedienen, beginne man damit, m in Gradtheilen der angewandten Röhre auszudrücken; man braucht dazu nur den Werth von m durch die Länge einer dieser Gradtheile zu dividiren; der Quotient ist es, den man von dem in Gradtheilen gemessenen Volume abzuziehen hat.

Die Pfeile der den verschiedenen Radien α entsprechenden Menisken berechnend, fand ich, daß, für kleinere Durchmesser als 2 Centimeter, m bis mindestens auf 0,1 Millimeter ein Drittel des Pfeils ist. In der Praxis und bei Röhren von dieser Weite wird man sich also begnügen können, daß man sehe, wie viel Abtheilungen die Höhe des Meniskus einnimmt, daß man ein Drittel davon nehme und vom Gasvolum abziehe.

α .	m .	α .	m .	α .	m .	α .	m .	α .	m .
1	0,317	5	1,140	9	1,244	13	1,041	25	0,603
2	0,607	6	1,252	10	1,193	14	0,992	30	0,504
3	0,839	7	1,365	11	1,142	15	0,945		
4	0,998	8	1,299	12	1,091	20	0,744		

α und m sind in Millimeter ausgedrückt.

XIII. Ueber die im Glase enthaltenen Krystalle; von Hrn. Leydolt in Wien.

(*Compt. rend. T. XXXIV. p. 565*).

Seit einiger Zeit bin ich mit dem krystallographischen Studium der Silicate beschäftigt und bei dieser Gelegenheit bin ich darauf geführt worden, zusammengetzte Mineralien, wie Agate, der Wirkung der Flufssäure zu unterwerfen, um ihre Bestandtheile besser unterscheiden zu können. Das krystallisirte Quarz bleibt unangegriffen, bildet Hervorragungen auf der Agatplatte, so dafs man, nachdem man diese Zeichnung, mittelst der galvanoplastischen Prozesse, in Relief abgeklatscht hat, Abdrücke davon machen kann, welche mit einer Genauigkeit, die der Grabstichel niemals erreichen kann, die ganze innere so mannigfaltige und oft so complicirte Conformation wiedergeben.

Indem ich ebenso mit Glas verfuhr, war ich erstaunt zu sehen, dafs dasselbe keine homogene Substanz ist, von welcher chemischen Zusammensetzung es übrigens auch seyn mag. Alle Gläser, welche ich mir verschaffen konnte, enthalten eine mehr oder weniger grofse Anzahl vollkommen deutlicher regelmäfsiger und durchsichtiger Krystalle, welche in die amorphe Substanz eingeknetet sind. Um sie sichtbar zu machen, braucht man nur einen Glasstreifen der Wirkung des mit Wasserdämpfen gemengten Flufssäuren-

Gases auszusetzen¹⁾). Man hält mit der Operation ein, im Moment wo die Krystalle durch Weglösung der umgebenden amorphen Substanz, die im Allgemeinen löslicher ist, bloßgelegt sind, und kann dann die so erhaltenen Zeichnungen mittelst der galvanoplastischen Verfahrungsarten reproduciren.

Die Operation bietet gar keine Schwierigkeit dar. Man hat nur nöthig, die Glasplatte unter einer gewissen Neigung in das zur Entwicklung von Flußsäure dienende Gemisch von Flußspath und Schwefelsäure zu stecken, so daß die Platte sich zum Theil in der Flüssigkeit, zum Theil außerhalb derselben befindet. Die Krystalle werden dann oberhalb der Trennungslinie, auf der der Flüssigkeit zugewandten Seite, sichtbar.

Diese Krystalle erscheinen auch auf der Innenseite der Flaschen, in welche man sehr verdünnte Flußsäure aufbewahrt hat; allein sie sind dann begleitet, von gebrochenen Linien und concentrischen Kreisen analog denen des Agats.

Diese Krystalle lassen sich in den verschiedenen Phasen ihrer Bildung mittelst Hochofenschlacken verfolgen und so habe ich mich überzeugen können, daß ihre Anzahl und ihre Entwicklung wesentlich von der Art des Anlassens und von der mehr oder weniger großen Geschwindigkeit der Erkaltung der Masse abhängt.

Uebrigens giebt es natürliche, vollkommen ausgebildete, reine, durchsichtige Krystalle, welche, wenn man sie der Wirkung verschiedener Lösemittel aussetzt, ganz dieselben Homogenitätsmängel zeigen. Diefes ist ein neuer Gegenstand der Untersuchung, der mich bisjetzt beschäftigt.

- 1) Bei meinen galvanischen Versuchen habe ich oft Gelegenheit gehabt zu beobachten, daß matt geschliffene Platten von Spiegelglas, mit denen Gefäße zugedeckt waren, in welchen sich Thoncyliner voll Salpetersäure befanden, von den Dämpfen dieser Säure Risse nach allen Richtungen bekamen, ganz krystallinisch und bröcklich wurden, so daß man sie mit dem Finger zerdrücken konnte. Sogar verdünnte Schwefelsäure wirkte ähnlich in flüssiger Gestalt.

P.

XIV. *Ueber die Thermochrosie der Sonnenstrahlen.*

(Von Hrn. A. v. Humboldt aus einem Brief des Hrn. Melloni an Hrn. Arago mitgetheilt.)

Moretta di Portici bei Neapel, 15. Juli 1832.

Die Verwirklichung eines Ihrer alten Versuchspläne hat sehr interessante Ergebnisse geliefert. Sie wissen ohne Zweifel, daß gegen das Ende des verflossenen Märzmonates der Pater Secchi, Director der Römischen Sternwarte, mittelst eines Thermomultipliers, dessen Säule vor dem Ocular eines Aequatorialfernrohrs passend aufgestellt war, die Wärmestrahlung der verschiedenen Punkte der Sonnenscheibe beobachtet und sehr merkwürdige Verschiedenheiten derselben erkannt hat. Die Wärme nahm im Allgemeinen vom Mittelpunkte nach dem Umfang ab. Während aber diese Abnahme in der auf die Drehungsaxe der Sonne senkrechten Richtung eine ziemlich regelmäßige war, stellte sie sich in der Richtung selber dieser Axe ganz anders dar. In der That fiel das Maximum der Wärme alsdann nicht mehr in den Mittelpunkt der Scheibe, sondern darüber, und zwar sehr nahe dem Punkte, wo, zur Zeit der Beobachtungen des Hrn. Secchi, der sichtbare Theil des Aequators die Drehungsaxe der Sonne schnitt. Dieser Umstand, verbunden mit der Ansicht, daß wenn, wie man es jetzt anzunehmen pflegt, über der Photosphäre der Sonne noch eine Atmosphäre befindlich ist, die absorbirende Wirkung dieser Atmosphäre in allen Richtungen vom Mittelpunkt aus gleichförmig wachsen müßte, führte Hrn. Secchi dazu, eine stärkere Wärmestrahlung vom Sonnenaequator als von den benachbarten Zonen aus anzunehmen: ein Schluß, der, meiner Meinung nach, völlig gerechtfertigt erscheint. Aber läßt sich dasselbe auch von dem Schlusse sagen, den Hr. Secchi aus der Gleichheit der Strahlungen von den Sonnenrändern aus zieht? Ich glaube nicht.

Der

Der in der Nähe des Mittelpunktes, wie so eben gesagt wurde, sehr ausgesprochene Temperaturunterschied zwischen den entsprechenden Punkten der oberen und unteren Hälfte der Sonnenscheibe, verschwindet nämlich vollständig, wie man sich dem Umfang der Scheibe nähert. Die Ursache dieser Erscheinung würde nach Hrn. Secchi einleuchten, »sobald man eine Sonnenatmosphäre zuläfst, deren absorbirende Wirkung bei sehr großer Dicke der Schicht jeden Unterschied zwischen der ursprünglichen Temperatur der Lichtstrahlen verschwinden lassen müßte, wie die absorbirende Wirkung unserer Atmosphäre zu allen Zeiten des Jahres den Glanz und die Wärme der Sonne am Horizonte fast unmerklich macht«¹⁾.

Hr. Secchi also nimmt zuerst an, daß das Gesetz, wonach sich die Wärmestrahlung in der Richtung der Sonnenaxe in der Umgebung des Mittelpunktes ändert, auch für die Polarregionen gültig bleibe; und in der That ist dies wahrscheinlich genug. Stellen wir uns also mit ihm vor, daß zwei dem Sonnenrand sehr nahe entsprechend gelegene Punkte zur Zeit der Versuche verschiedene Temperatur besessen haben. Es kommt darauf an zu zeigen, wie die ungleichen Strahlungen dieser beiden Punkte gleiche Temperatur erlangen können, indem sie die Sonnenatmosphäre durchdringen, und ich für mein Theil muß aufrichtig bekennen, daß ich durchaus keine Beziehung wahrzunehmen vermag zwischen dieser Frage und der Schwächung der Licht- und Wärmestrahlung der untergehenden Sonne. Die Erscheinung ist meiner Meinung nach erklärbar nur unter der Voraussetzung einer *verschiedenen Natur* der beiden Wärmefluthen. Denn nur alsdann könnte durch die ungleiche Wirkung der hypothetischen Sonnenatmosphäre ein gewisser Theil der stärkeren Wärmefluth stär-

1) *Sopra le osservazioni fatte alla specola del Collegio Romano durante l'eclisse del 28 Luglio 1851. Memoria del P. A. Secchi, Direttore dello stesso Osservatorio, seguita da alcune ricerche sulla distribuzione del calore alla superficie solare. Roma 1852. p. 35.*

ker absorbirt werden und so die beobachtete Gleichheit zu Stande kommen. Und da diese Strahlungen bei einerlei Temperatur noch verschiedene Wärmefarbe besitzen könnten, so habe ich die HH. Secchi und Volpicelli ersucht einige Versuche anzustellen, um die Strahlungen, welche von den an den Enden der Drehungsaxe gelegenen Stellen des Sonnenrandes herkommen, in dieser Beziehung zu prüfen, wie auch überhaupt, die Frage nach der Ungleichartigkeit der von den verschiedenen Punkten der Sonnenscheibe ausgesandten Strahlungen zu studiren. Wissen wir nicht in der That, daß die Strahlungen irdischer Wärmequellen *von verschiedener Temperatur* sich in Bezug auf Transmission, Brechung und Diffusion von einander unterscheiden? Warum sollte nicht das Gleiche für die Strahlungen von *verschieden warmen* Punkten der Sonnenscheibe der Fall seyn?

Bemerken Sie wohl, mein ehrenwerther Freund, daß diese letztere Vermuthung noch nicht widerlegt seyn würde, selbst wenn die oben bezeichneten Versuche zu verneinenden Ergebnissen führten. Denn die absorbirende Wirkung der Sonnenatmosphäre könnte aus den Strahlungen von den verschiedenen Punkten der darunter gelegenen Photosphäre alle Elemente ausscheiden, die durch unsere Hilfsmittel unterscheidbar sind von denen, welche in der bekannten Strahlung der Sonnenmasse übrig bleiben. (?) Mit anderen Worten: ich behaupte nicht, daß diese Versuche die Frage entscheiden werden, wenn sie zu verneinenden Ergebnissen führen; ich glaube nur, daß sie sehr würdig sind, die Aufmerksamkeit der Astronomen und Physiker auf sich zu lenken. — Zu einer anderen Zeit würde ich nicht gezögert haben sie selbst, so gut wie möglich, hier auf der Sternwarte von Capodimonte zu unternehmen. Jetzt ist mir diels versagt aus Gründen, die Ihr Scharfsinn leicht errathen wird. Diels ist die Ursache, weshalb ich mich an die Gefälligkeit unserer geschickten Fachgenossen in Rom gewendet habe.

Ich füge endlich hinzu, daß die Analogie der verschiede-

nen Wärmegrade, welche die verschiedenen Theile der Sonnenscheibe dargeboten haben, mit unseren irdischen Wärmequellen von verschiedener Temperatur, triftigen Grund zu der Meinung gewährt, dafs man nicht alle bekannten Wärmestrahlungselemente der Sonne gleichförmig über ihre Scheibe ausgebreitet finden werde, und dafs sehr wahrscheinlich die Polarstrahlen im Allgemeinen geringere Grade der Brechbarkeit, Diffusion und Transmission zeigen werden.

Einstweilen, und um alle Streitkräfte, über die ich gebiete, in den Kampf zu führen, habe ich in Bezug auf unsere Atmosphäre die Untersuchung dessen begonnen, was, nach meinen Vermuthungen, in der atmosphärischen Hülle der Sonnen-Photosphäre vor sich gehen mufs. Obschon ich noch nicht im Stande bin die Ergebnisse dieser Untersuchung vollständig darzulegen, welche augenscheinlich Zeit und sehr günstige Witterungsumstände erfordert, glaube ich doch bereits versichern zu dürfen, und zwar *ohne Furcht vor Irrthum oder Täuschung*, wie ich es neulich der Akademie zu Neapel sagte, dafs die verschiedenen Elemente, aus denen sich die Wärmestrahlung der Sonne zusammensetzt, durch unsere Atmosphäre in sehr verschiedenem Maafs absorbirt werden. Ich werde, zur Stütze für meine Behauptung, nur einige Thatsachen anführen.

Am 6., 7. und 8. dieses Monats (Juli 1852) gab bei vollkommen klarem Wetter eine zwischen zwei deutschen Spiegelscheiben begriffene Wasserschicht, von den durch einen Heliostaten in die dunkle Kammer reflectirten Wärmestraahlen der Sonne um Mittag 60 und etwa eine Stunde vor Sonnenuntergang 32 Hunderteln den Durchgang. Hingegen eine berufste Bergkrystallplatte liefs unter den nämlichen Umständen um Mittag 30, und eine Stunde vor Sonnenuntergang 62 Hundertel durch sich hindurch. Diese Werthe, die um so weniger von einander abwichen, zu je näher gelegenen Zeiten man die Versuche anstellte, zeigten bei der Wiederholung der Messungen kaum merkliche Schwankungen. Die von einem gegebenen Körper durchgelassene Wärmemenge ist also abhängig von der

Dicke der atmosphärischen Schicht, welche die Sonnenstrahlen durchlaufen haben; und das Gesetz dieser Abhängigkeit stellt sich für verschiedene Körper so verschieden dar, daß es sogar, unter sonst gleichen Umständen, das umgekehrte werden kann. Diese Umkehrung erscheint mir als der bestmögliche Beweis der verschiedenen Absorption, welche die verschiedenen von der Sonne ausgesandten Wärmestrahlen seitens der Atmosphäre erleiden; sie allein reicht aus um gänzlich aufser Zweifel zu setzen, daß *die von der Sonne ausgesandte Wärme nicht allein ihre Intensität, sondern auch ihre Qualität ändert, in dem Maasse als dieses Gestirn sich dem Horizonte nähert oder von ihm entfernt.*

Einladung

zur 29. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte hat Wiesbaden für ihre diesjährige Zusammenkunft auserwählt und die Unterzeichneten mit ihrer Geschäftsführung betraut. Unsere Stadt, durch Eisenbahnen und Dampfschiffe leicht erreichbar, mit ihren schönen und geräumigen Localen, mit ihren Kunst- und Naturschätzen, ihren weltberühmten Heilquellen und ihrer reizenden Umgebung bietet einen ebenso günstigen als anziehenden Ort für diese Versammlung dar. Wir laden daher unsere Fachgenossen und sämtliche Freunde der Naturwissenschaft in aller Form freundlichst ein und hegen die freudige Erwartung, daß die Betheiligung eine recht zahlreiche seyn werde. Wir und unsere Mitbürger werden Alles aufbieten, daß sowohl die wissenschaftlichen als die geselligen Zwecke der Versammlung nach Möglichkeit erreicht werden. — Die Versammlung wird vom 18. bis 25. September stattfinden. Das Anmeldebureau ist im Taunushotel, dem Bahnhofe gegenüber, und vom 15. September an Morgens von 7 bis 1 Uhr und Nachmittags von 4 bis 8 Uhr geöffnet.

Wiesbaden, im Juni 1852.

Prof. Dr. Fresenius. Dr. Braun, pract. Arzt.